

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
[PCT 18 条、PCT 規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 SF-679	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/03945	国際出願日 (日.月.年) 16.06.00	優先日 (日.月.年) 17.06.99
出願人(氏名又は名称) 三井化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT 18 条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT 規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 10/02, C08F 4/64, C08L 23/04, C08F 255/00, C08J 5/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 4/60-4/70

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926年-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971年-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996年-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994年-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 874 005, A1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 28. 10月. 1998 (28. 10. 98), 明細書全体 & C N, 1199052, A&JP, 11-315109, A	1-77
PX	WO, 00/24822, A1 (三井化学株式会社) 4. 5月. 2000 (04. 05. 00), 明細書全体 (ファミ リーなし)	1-77

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 08. 00

国際調査報告の発送日

1508.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

印

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	EP, 1 0 1 3 6 7 4, A 1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 23. 12月. 1999 (23. 12. 99), 明細書全体 (フ ァミリーなし)	1 - 77

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000 年 12 月 28 日 (28.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/78828 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 10/02, 4/64, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03945
- (22) 国際出願日: 2000 年 6 月 16 日 (16.06.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |                |                               |    |
|----------------|-------------------------------|----|
| 特願平 11/171099  | 1999 年 6 月 17 日 (17.06.1999)  | JP |
| 特願平 11/171100  | 1999 年 6 月 17 日 (17.06.1999)  | JP |
| 特願平 11/171101  | 1999 年 6 月 17 日 (17.06.1999)  | JP |
| 特願平 11/352095  | 1999 年 12 月 10 日 (10.12.1999) | JP |
| 特願平 11/352096  | 1999 年 12 月 10 日 (10.12.1999) | JP |
| 特願平 11/352097  | 1999 年 12 月 10 日 (10.12.1999) | JP |
| 特願 2000/122385 | 2000 年 4 月 18 日 (18.04.2000)  | JP |
| 特願 2000/122386 | 2000 年 4 月 18 日 (18.04.2000)  | JP |
| 特願 2000/122387 | 2000 年 4 月 18 日 (18.04.2000)  | JP |
| 特願 2000/126327 | 2000 年 4 月 21 日 (21.04.2000)  | JP |
| 特願 2000/126328 | 2000 年 4 月 21 日 (21.04.2000)  | JP |
| 特願 2000/127665 | 2000 年 4 月 24 日 (24.04.2000)  | JP |
| 特願 2000/127666 | 2000 年 4 月 24 日 (24.04.2000)  | JP |
| 特願 2000/127667 | 2000 年 4 月 24 日 (24.04.2000)  | JP |
| 特願 2000/164794 | 2000 年 5 月 30 日 (30.05.2000)  | JP |
| 特願 2000/164795 | 2000 年 5 月 30 日 (30.05.2000)  | JP |
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 高橋 守 (TAKAHASHI, Mamoru) [JP/JP]. 笠井徹志 (KASAI, Tetsuji) [JP/JP]. 緒續士郎 (OTSUZUKI, Shiro) [JP/JP]. 松本哲博 (MATSUMOTO, Tetsuhiro) [JP/JP]. 筒井俊之 (TSUTSUI, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒740-0061 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 斉藤純治 (SAITO, Junji) [JP/JP]. 松川直人 (MAT-SUKAWA, Naoto) [JP/JP]. 津留和孝 (TSURU, Kazu-taka) [JP/JP]. 三谷 誠 (MITANI, Makoto) [JP/JP]. 藤田照典 (FUJITA, Terunori) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ETHYLENE (CO)POLYMERS AND USES THEREOF

(54) 発明の名称: エチレン (共) 重合体およびその用途

(57) Abstract: Ethylene (co)polymers excellent in moldability, mechanical characteristics and so on and suitable for various moldings, particularly pipes. For example, ethylene homopolymers or ethylene/C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>  $\alpha$ -olefin copolymers, wherein the number of methyl branches is less than 0.1 per 1000 carbon atoms as determined by <sup>13</sup>C-NMR and the Mw/Mn ratio is 1.8 or above but below 4.5 as determined by GPC; and ethylene homopolymers or ethylene/C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>  $\alpha$ -olefin copolymers, wherein the melt tension (MT) and the swelling ratio (SR) satisfy the relationship:  $\log(MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$ , and the intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ) and the melt flow rate (MFR) satisfy the relationship:  $[\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$  in the case of  $MFR < 1$ , or  $[\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$  in the case of  $MFR \geq 1$ .

[続葉有]



---

(57) 要約:

本発明に係るエチレン(共)重合体は、成形性、機械的特性などに優れた(共)重合体であり、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したメチル分岐の数が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であり、GPCで測定した $M_w/M_n$ が1.8以上4.5未満である(共)重合体、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、メルトテンション(MT)と、スウェル比(SR)とが $\log(\text{MT}) > 12.9 - 7.15 \times \text{SR}$ で示される関係を満たし、極限粘度( $[\eta]$ )と、メルトフローレート(MFR)とが、 $\text{MFR} < 1$ のとき： $[\eta] > 1.85 \times \text{MFR}^{-0.192}$ で示される関係を満たし、 $\text{MFR} \geq 1$ のとき： $[\eta] > 1.85 \times \text{MFR}^{-0.213}$ で示される関係を満たす(共)重合体などである。このようなエチレン(共)重合体は、各種成形用途に使用することができ、特にパイプ用に好適である。

## 明 細 書

## エチレン（共）重合体およびその用途

## 5 技術分野

本発明はエチレン（共）重合体およびその用途に関し、さらに詳しくは、成形性、機械的特性などに優れたエチレン（共）重合体およびこのエチレン（共）重合体の用途に関する。

## 10 背景技術

エチレン単独重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などのエチレン（共）重合体からなる成形体は、例えば化粧瓶、洗剤瓶などの小型容器、灯油缶、工業用薬品缶などの中型容器、自動車用燃料タンク、ドラム缶などの大型容器などの中空成形体、下水道用パイプ、上水道用パイプ、ガスパイプなどのパイプ成形体、スーパーマーケットのレジ袋等に用いられるインフレーションフィルムなどを含む各種用途に幅広く使用されている。そしてこのような各種成形体およびその素材となる重合体には、種々の特性が要求される。

例えば、中空成形体は、環状のダイスから筒状の熔融樹脂（パリソン）を押し出し、次にこのパリソンを金型で挟み、圧空を吹き込み賦形するブロー成形により製造される。一般に、大型容器をブロー成形する場合、パリソンが自重で垂れ下がる現象（ドロダウ）が発生したり、賦形時に偏肉が発生して成形体の形状が悪くなったりすることがある。このドロダウを小さくするためには、

メルトテンション（溶融張力）が大きいエチレン（共）重合体を選択する必要がある。また、成形体の偏肉を小さくするため、または成形体のピンチオフ形状をよくするためには、スウェル比が大きいエチレン（共）重合体を選択する必要がある。さらに、中空成形体の要求特性として衝撃強度等が挙げられ、また最近では、経済性向上のため剛性の向上も求められている。

パイプ成形体は、パイプ疲労特性、機械強度などが要求される。パイプ疲労特性の試験としては、具体的には熱間内圧クリープ試験、ノッチ入り引張クリープ試験、ノッチ入り引張疲労試験などが行われ、これらのいずれにおいても高い性能を持つことが望ましい。また最近では、パイプの薄肉化などの経済性向上のため剛性の向上が求められつつあり、消費電力減少のため成形性も求められている。

インフレーションフィルムは、偏肉が少ないこと、機械的強度に優れることなどが要求される。偏肉を発生させないためには、成形時に押し出された管状物の溶融体（バブル）の安定性を向上させることが必要であり、このためにはメルトテンション（溶融張力）が大きいエチレン（共）重合体を選択する必要がある。

本発明者らは、このような従来技術に鑑みて成形性に優れ、かつ特に機械的強度に優れる成形体が得られるようなエチレン（共）重合体について研究したところ、メチル分岐をほとんど含有しないエチレン重合体、エチレンと炭素原子数 4 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体は、成形性に優れ、かつこのエチレン（共）重合体からなる成形体は、特に機械的特性に優れることを見出した。

また、メルトテンションとスウェル比、および極限粘度とメルト



フローレートがそれぞれ特定の関係を満たすエチレン（共）重合体、  
数平均分子量と重量平均分子量とZ平均分子量とが特定の関係を満  
たすエチレン（共）重合体、分子量分布曲線に少なくとも2個以上  
の極大値と少なくとも1個の極小値が存在し、極小値の強度と、強  
5 度が小さい方の極大値の強度とが特定の関係を満たすエチレン  
（共）重合体は、成形性に優れ、かつこのエチレン（共）重合体か  
らなる成形体は、機械的特性に優れることを見出した。

さらに、このようなエチレン（共）重合体を含む組成物も上記の  
ような特性を有し、上記エチレン（共）重合体がグラフト変性され  
10 てなるグラフト変性エチレン（共）重合体、このグラフト変性エチ  
レン（共）重合体を含む組成物も優れた特性を有することを見出し  
て本発明を完成するに至った。

なお特許第821037号公報などに記載されたチーグラ触媒、  
特開平9-183816号公報などに記載されたメタロセン触媒、  
15 クロム触媒、WO93/08221号公報などに記載された拘束幾  
何触媒（CGC）、特開平6-233723号公報などに記載され  
たTa、Nb錯体含有触媒を用いて従来公知の方法で製造されたエ  
チレン（共）重合体および従来公知の高圧ラジカル法により製造さ  
れたエチレン（共）重合体は、分子鎖中にメチル分岐が相当数存在  
20 する。エチレン（共）重合体中にメチル分岐が存在するとメチル分  
岐が結晶中に取り込まれ結晶を弱くし、そのことにより機械的強度  
が低下するものと考えられる。

また上記のような触媒を用いて従来公知の方法でエチレン単独重  
合体またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を製造した場合、

以下のような問題が発生することがある。

チーグラ触媒を用いた場合は、 $\alpha$ -オレフィンをほとんど含まないために硬くて脆い成分や、 $\alpha$ -オレフィンが過剰に共重合しているために柔らかくて弱い成分を含むエチレン共重合体を生成するという問題がある。この $\alpha$ -オレフィンが過剰に共重合した成分はべたつき  
5 きの原因ともなる。

メタロセン触媒を用いた場合、分子量が極めて大きいエチレン（共）重合体を得にくいという問題がある。

クロム触媒を用いた場合、得られたエチレン（共）重合体は、長鎖分岐を含有するために分子の拡がりが小さく、そのために機械強度が劣っている。またクロム触媒を用いた場合は、 $\alpha$ -オレフィンをほとんど含まないために硬くて脆い成分や、 $\alpha$ -オレフィンが過剰に共重合しているために柔らかくて弱い成分を含むエチレン共重合体を生成するという問題がある。  
10

15 拘束幾何触媒を用いた場合、得られたエチレン（共）重合体は、長鎖分岐を含有するために分子の拡がりが小さく、そのために機械強度が劣っている。

従来公知の高圧ラジカル法により製造されたエチレン（共）重合体は、長鎖分岐を含有するために分子の拡がりが小さく、そのために機械強度が劣っている。  
20

Ta、Nb錯体含有触媒を用いた場合、得られたエチレン（共）重合体は、分子量分布の指標であるGPCにより測定した重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）との比 $M_w/M_n$ が小さいため、成形性が劣っている。

## 発明の開示

本発明に係るエチレン(共)重合体(A1)は、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

- 5 (i<sub>A1</sub>)  $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したメチル分岐の数が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であり、

(ii<sub>A1</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した $M_w/M_n$  ( $M_w$ : 重量平均分子量、 $M_n$ : 数平均分子量)が1.8以上4.5未満であることを特徴としている。

- 10 エチレン(共)重合体(A1)は、上記要件(i<sub>A1</sub>)および(ii<sub>A1</sub>)に加えて、さらに下記要件(iii<sub>A1</sub>)ないし(x<sub>A1</sub>)から選ばれる少なくとも1つの要件を満たすことが好ましい。

(iii<sub>A1</sub>) 135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.2ないし1.8 dl/gの範囲にある。

- 15 (iv<sub>A1</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度が0.3ないし1.5 dl/gのとき、該極限粘度( $[\eta]$  (dl/g))と、密度( $d$  (g/cm<sup>3</sup>))とが、

$$d \geq 0.0003 \times [\eta]^2 - 0.0121 \times [\eta] + 0.9874$$

で示される関係を満たす。

- 20 (v<sub>A1</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度( $[\eta]$  (dl/g))と190℃、2.16 kg荷重下で測定したメルトフローレート(MFR (g/10分))とが

$$MFR < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

$$MFR \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たす。

(vi<sub>A1</sub>) コモノマー含量が 1.5 モル% 以上のとき、昇温溶出分別試験において 105℃ 以上で溶出する成分が 5 重量% 以下であり、コモノマー含量が 1.5 モル% 未満のとき、昇温溶出分別試験において  
5 106℃ 以上で溶出する成分が 8 重量% 以下である。

(vii<sub>A1</sub>) 130℃ のパラキシレンに溶解させた後、75℃ まで冷却した際に溶解している成分を貧溶媒に析出させたとき、析出した成分量がエチレン(共)重合体の 15 重量% 以下である。

(viii<sub>A1</sub>) 23℃ におけるデカン可溶分 (W (重量%)) と密度 (d  
10 (g / cm<sup>3</sup>)) とが、

MFR ≤ 10 g / 10 分のとき、

$$W < 80 \times \exp(-100 \times (d - 0.88)) + 0.1$$

MFR > 10 g / 10 分のとき、

$$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100 (d - 0.88)) + 0.1$$

15 で示される関係を満たす。

(ix<sub>A1</sub>) α-オレフィン含量 (K (モル%)) と、示差走査型熱量計で測定した吸熱曲線の最もピーク高さが高い融点 (T<sub>m</sub> (℃)) との関係が

$$K = 0.1 \text{ ないし } 1.5 \text{ モル\% のとき: } T_m \leq 135.0 - 10.0 K$$

20  $K = 1.5 \text{ ないし } 5.5 \text{ モル\% のとき: } T_m \leq 121.9 - 1.3 K$

$$K = 5.5 \text{ ないし } 20 \text{ モル\% のとき: } T_m \leq 139.7 - 4.5 K$$

を満たす。

(x<sub>A1</sub>) <sup>13</sup>C-NMR で測定したヘキシル以上の長さの分岐の数が炭素原子 1,000 個当たり 0.1 個未満である。

エチレン(共)重合体(A1)は、エチレンと1-ブテンとの共重合体またはエチレンと1-ヘキセンとの共重合体であることが好ましい。

エチレン(共)重合体(A1)は、例えば

(a1) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、

5 必要に応じて

(b) (b-1)有機金属化合物、

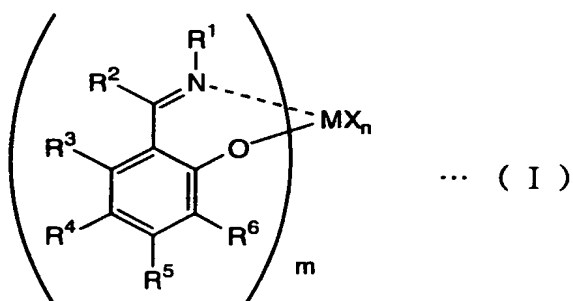
(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(b-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と

10 からなるオレフィン重合触媒の存在下に、エチレンを単独重合させるかまたはエチレンと炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることによって得られるエチレン(共)重合体である。

15



(式中、Mは周期表第4族および第5族から選ばれる遷移金属原子  
20 を示し、

mは、1または2を示し、

R<sup>1</sup>は、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基で置換されていてもよい脂肪族炭化水素基であって総炭素原子数5以上の基、または、芳香族炭化水素基もしくは脂肪族炭化水素基で置換されてい

てもよい脂環族炭化水素基であって総炭素原子数 7 以上の基を示し、

$R^2$  ないし  $R^5$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して

5 環を形成していてもよく、

$R^6$  は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、

$m$  が 2 の場合には、いずれか 1 つの配位子に属する  $R^2$  ないし  $R^6$  で示される基のうちの少なくとも 1 個の基と、他の配位子に属する  $R^2$  ないし  $R^6$  で示される基のうちの少なくとも 1 個の基とが連結さ

10 れていてもよく、

また  $m$  が 2 の場合には、 $R^1$  同士、 $R^2$  同士、 $R^3$  同士、 $R^4$  同士、 $R^5$  同士、 $R^6$  同士は、互いに同一でも異なってもよく、

$n$  は、 $M$  の価数を満たす数であり、

$X$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $n$  が 2 以上の場合は、 $X$  で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また  $X$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。 ) 。

15

20 本発明に係るエチレン (共) 重合体 (A2) は、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数 4 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

( i A2)  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したメチル分岐の数が炭素原子 1,000 個当たり 0.1 個未満であり、

(ii<sub>A2</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した  $M_w / M_n$  ( $M_w$ : 重量平均分子量、 $M_n$ : 数平均分子量) が 4.5 以上 60 以下であることを特徴としている。

エチレン(共)重合体 (A2) は、上記要件 (i<sub>A2</sub>) および (ii<sub>A2</sub>)  
5 に加えて、さらに下記要件 (iii<sub>A2</sub>) ないし (xiii<sub>A2</sub>) から選ばれる少なくとも1つの要件を満たすことが好ましい。

(iii<sub>A2</sub>) 135℃、デカリン中で測定される極限粘度が 0.2 ないし 18 dl/g の範囲にある。

(iv<sub>A2</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]$  (dl/g)) と 190℃、2.16 kg 荷重下で測定したメルトフローレート (MFR (g/10分)) とが  
10

$$MFR < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

$$MFR \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たす。

15 (v<sub>A2</sub>) 昇温溶出分別試験において、105℃以上で溶出する成分中の、GPC-IRで測定したポリエチレン換算分子量が50万以上の成分が5%以下である。

(vi<sub>A2</sub>) コモノマー含量が1.5モル%以上のとき、昇温溶出分別試験において105℃以上で溶出する成分が5重量%以下であり、1.5モル%未満のとき、昇温溶出分別試験において106℃以上で溶出する成分が8重量%以下である。  
20

(vii<sub>A2</sub>) 130℃パラキシレンに溶解させた後、75℃まで冷却した際に溶解している成分を貧溶媒に析出させた成分中の、GPC-IRにより測定したポリエチレン換算の分子量が10,000以上の成

分が30%以下である。

(viii<sub>A2</sub>) 130℃パラキシレンに溶解させた後、75℃まで冷却した際に溶解している成分を貧溶媒に析出させた成分がエチレン(共)重合体全体の15%以下である。

- 5 (ix<sub>A2</sub>) 130℃パラキシレンに溶解させた後、75℃まで冷却した際に溶解している成分を貧溶媒に析出させた成分中の、GPC-IRにより測定したポリエチレン換算の分子量が10,000以上の成分がエチレン(共)重合体全体の5%以下である。

10 (x<sub>A2</sub>) 23℃におけるデカン可溶分(W(重量%))と密度(d(g/cm<sup>3</sup>))とが、

$MFR \leq 10 \text{ g} / 10 \text{ 分のとき、}$

$$W < 80 \times \exp(-100 \times (d - 0.88)) + 0.1$$

$MFR > 10 \text{ g} / 10 \text{ 分のとき、}$

$$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

- 15 で示される関係を満たす。

(xi<sub>A2</sub>) <sup>13</sup>C-NMRで測定したヘキシル以上の長さの分岐の数が炭素原子1,000個当たり0.1個未満である。

20 (xii<sub>A2</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布曲線を、分布が等しい2つの対数正規分布曲線に分配したとき、分配された対数正規分布から計算した重量平均分子量(M<sub>w</sub>)と数平均分子量(M<sub>n</sub>)との比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が3ないし8である。

(xiii<sub>A2</sub>) 昇温溶出分別試験において、109℃以上で溶出する成分があり、かつ該成分の135℃、デカリン中で測定した極限粘度



( $[\eta]$  ( $\text{dl/g}$ )) と、密度 ( $d$  ( $\text{g/cm}^3$ )) とが、

$$d \geq 0.0003 \times [\eta]^2 - 0.0121 \times [\eta] + 0.9874$$

で示される関係を満たす。

エチレン(共)重合体 (A2) は、エチレンと 1-ブテンとの共重合  
5 体またはエチレンと 1-ヘキセンとの共重合体であることが好ましい。

エチレン(共)重合体 (A2) には、

(A2-1) エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数 4 ないし  
20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

(i<sub>A2-1</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]_{A2-1}$ )  
10 が 0.3 ないし 2.5  $\text{dl/g}$  の範囲にあり、

(ii<sub>A2-1</sub>)  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したメチル分岐の数が炭素原子 1,000  
00 個当たり 0.1 個未満であり、

(iii<sub>A2-1</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した  
Mw/Mn (Mw: 重量平均分子量、Mn: 数平均分子量) が 3 ないし 8  
15 の範囲にあるエチレン(共)重合体と、

(A2-2) エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数 4 ないし  
20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

(i<sub>A2-2</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]_{A2-2}$ )  
20 が 2.0 ないし 20  $\text{dl/g}$  の範囲にあり、

(ii<sub>A2-2</sub>)  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したメチル分岐の数が炭素原子 1,000  
00 個当たり 0.1 個未満であるエチレン(共)重合体とからなり、

上記エチレン(共)重合体 (A2-1) の極限粘度 ( $[\eta]_{A2-1}$ ) と上記  
エチレン(共)重合体 (A2-2) の極限粘度 ( $[\eta]_{A2-2}$ ) とが  $[\eta]_{A2-1} < [\eta]_{A2-2}$   
の関係を満たし、上記エチレン(共)重合体 (A2-1) を

10 ないし 90 重量部、上記エチレン(共)重合体 (A2-2) を 10 ないし 90 重量部 (但し、(A2-1) + (A2-2) = 100 重量部) の量で含有するものがある。

前記エチレン(共)重合体 (A2-1) は、135℃、デカリン中で測定した極限粘度が 0.3 ないし 1.5 dl/g のとき、該極限粘度 ( $[\eta]$  (dl/g)) と、密度 ( $d$  (g/cm<sup>3</sup>)) とが、

$$d \geq 0.0003 \times [\eta]^2 - 0.0121 \times [\eta] + 0.9874$$

で示される関係を満たすことが好ましい。

本発明に係るエチレン(共)重合体 (A3) は、エチレンの単体重合体またはエチレンと炭素原子数が 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

(i<sub>A3</sub>) 190℃におけるメルトテンション (MT (g)) と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比 (SR) とが

$$\log (MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$$

15 で示される関係を満たし、

(ii<sub>A3</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]$  (dl/g)) と、190℃、2.16 kg 荷重下で測定したメルトフローレート (MFR (g/10分)) とが

$$MFR < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

$$20 \quad MFR \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たすことを特徴としている。

エチレン(共)重合体 (A3) は、上記要件 (i<sub>A3</sub>) および (ii<sub>A3</sub>) に加えて、さらに下記要件 (iii<sub>A3</sub>) ないし (v<sub>A3</sub>) から選ばれる少なくとも 1 つの要件を満たすことが好ましい。

(iii<sub>A3</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 ( $M_w$ ) と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比 ( $SR$ ) とが

$$SR > 4.55 - 0.56 \times \log(M_w)$$

5    で示される関係を満たす。

(iv<sub>A3</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量 ( $M_n$ ) と、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と、Z平均分子量 ( $M_z$ ) とが、

$$M_z / M_w \geq 7 / (1 - 5.5 / (M_w / M_n))$$

10   で示される関係を満たし、かつ

$$M_w / M_n > 5.5$$

で示される関係を満たす。

(v<sub>A3</sub>) 数平均分子量と同じ分子量を有する1分子鎖あたりに換算した分子末端ビニル量が0.50個以上である。

15   エチレン(共)重合体(A<sub>3</sub>)は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、<sup>13</sup>C-NMRで測定したメチル分岐の数が炭素原子1000個当たり0.1個未満であることが好ましい。

本発明に係るエチレン(共)重合体(A<sub>4</sub>)は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

20   (i<sub>A4</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ )、Z平均分子量 ( $M_z$ ) とが、

$$M_z / M_w \geq 4 / (0.5 - 4.50 / ((M_w / M_n) - 0.2))$$

で示される関係を満たし、かつ

$$M_w / M_n > 9.2$$

で示される関係を満たすことを特徴としている。

- 5 エチレン(共)重合体(A4)は、上記要件(i<sub>A4</sub>)に加えて、さらに下記要件(iii<sub>A4</sub>)および(iv<sub>A4</sub>)を満たすか、または下記要件(ii<sub>A4</sub>)ないし(iv<sub>A4</sub>)の要件を満たすことが好ましい。

(ii<sub>A4</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M<sub>w</sub>)と、190℃の測定条件で押出したストランド

- 10 径より求めたスウェル比(SR)とが

$$SR > 4.55 - 0.56 \times \log(M_w)$$

で示される関係を満たす。

(iii<sub>A4</sub>) 190℃におけるメルトテンション(MT(g))と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比(SR)とが

- 15  $\log(MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$

で示される関係を満たす。

(iv<sub>A4</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度([η](dl/g))と、190℃、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート(MFR(g/10分))とが

- 20  $MFR < 1$  のとき:  $[\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$

$$MFR \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たす。

エチレン(共)重合体(A4)は、上記要件に加えてさらに下記要件(v<sub>A4</sub>)を満たすことが好ましい。

(v<sub>A4</sub>) 数平均分子量と同じ分子量を有する 1 分子鎖あたりに換算した分子末端ビニル量が 0.50 個以上である。

エチレン(共)重合体(A4)は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数 4 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの(共)重合体であって、<sup>13</sup>C-NMR で測定したメチル分岐の数が炭素原子 1,000 個あたり 0.1 個未満であることが好ましい。

本発明に係るエチレン(共)重合体(A5)は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

10 (i<sub>A5</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した分子量分布曲線に少なくとも 2 個以上の極大値と少なくとも 1 個の極小値が存在し、該極小値の強度(W<sub>1</sub>)と、該極小値を挟む極大値のうちの強度が小さい方の極大値の強度(W<sub>2</sub>)との強度比が

$$W_1 / W_2 < 0.85$$

15 を満たすことを特徴としている。

エチレン(共)重合体(A5)は、上記要件(i<sub>A5</sub>)に加えて、さらに下記要件(iii<sub>A5</sub>)および(vi<sub>A5</sub>)を満たすか、または下記要件(ii<sub>A5</sub>)ないし(vi<sub>A5</sub>)を満たすことが好ましい。

(ii<sub>A5</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M<sub>w</sub>)と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比(SR)とが

$$SR > 4.55 - 0.56 \times \log(M_w)$$

で示される関係を満たす。

(iii<sub>A5</sub>) 190℃におけるメルトテンション(MT(g))と、19

0℃で押出したストランド径より求めたスウェル比 (SR) とが

$$\log (MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$$

で示される関係を満たす。

(v<sub>iA5</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]$  (dl / g)) と、190℃、2.16 kg 荷重下で測定したメルトフローレート (MFR (g / 10 分)) とが

$$MFR < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

$$MFR \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たす。

10 エチレン (共) 重合体 (A5) は、上記要件に加えて、さらに下記要件 (v<sub>A5</sub>) を満たすことが好ましい。

(v<sub>A5</sub>) 数平均分子量と同じ分子量を有する1分子鎖当たりに換算した分子末端ビニル量が0.50個以上である。

15 エチレン (共) 重合体 (A5) は、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの (共) 重合体であって、<sup>13</sup>C-NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であることが好ましい。

エチレン (共) 重合体 (A1) ないし (A5) は、成形性および機械強度に優れる。

20 本発明に係るエチレン (共) 重合体組成物 (C1-1) は、上記エチレン (共) 重合体 (A1) と、未変性の他の重合体 (B1) とからなることを特徴としている。

上記他の重合体 (B1) は、エチレン (共) 重合体 (A1) 以外のエチレン (共) 重合体 (B1-1) であることが好ましい。

本発明に係るエチレン(共)重合体組成物(C2-1)は、上記エチレン(共)重合体(A2)と、未変性の他の重合体(B2)とからなることを特徴としている。

上記他の重合体(B2)は、エチレン(共)重合体(A2)以外の  
5 エチレン(共)重合体(B2-1)であることが好ましい。

本発明に係るエチレン(共)重合体組成物(C3-1)は、上記エチレン(共)重合体(A3)と、未変性の他の重合体(B3)とからなることを特徴としている。

上記他の重合体(B3)は、エチレン(共)重合体(A3)以外の  
10 エチレン(共)重合体(B3-1)であることが好ましい。

本発明に係るエチレン(共)重合体組成物(C4-1)は、上記エチレン(共)重合体(A4)と、未変性の他の重合体(B4)とからなることを特徴としている。

上記他の重合体(B4)は、エチレン(共)重合体(A4)以外の  
15 エチレン(共)重合体(B4-1)であることが好ましい。

本発明に係るエチレン(共)重合体組成物(C5-1)は、上記エチレン(共)重合体(A5)と、未変性の他の重合体(B5)とからなることを特徴としている。

上記他の重合体(B5)は、エチレン(共)重合体(A5)以外の  
20 エチレン(共)重合体(B5-1)であることが好ましい。

エチレン(共)重合体組成物(C1-1)ないし(C5-1)は、成形性および機械的強度に優れる。

本発明に係る成形体は、上記エチレン(共)重合体(A1)ないし(A5)、上記エチレン(共)重合体組成物(C1-1)ないし(C5-1)

から選ばれる重合体または組成物からなることを特徴としている。

成形体としては、ブロー成形体、インフレーション成形体、キャスト成形体、押出ラミネーション成形体、押出成形体、発泡成形体、射出成形体などがある。

- 5 成形体としては、ブロー成形体、押出成形体、発泡成形体、射出成形体が好ましく、押出成形体、なかでもパイプが特に好ましい。

エチレン(共)重合体(A1)ないし(A5)、エチレン(共)重合体組成物(C1-1)ないし(C5-1)から選ばれる重合体または組成物からなる成形体は、機械的強度に優れる。

- 10 本発明に係るグラフト変性エチレン(共)重合体(A1-1)は、上記エチレン(共)重合体(A1)に、極性基含有モノマーがグラフト変性されてなることを特徴としている。

- 本発明に係るグラフト変性エチレン(共)重合体(A2-1)は、上記エチレン(共)重合体(A2)に、極性基含有モノマーがグラフト変性されてなることを特徴としている。
- 15

本発明に係るグラフト変性エチレン(共)重合体(A3-1)は、上記エチレン(共)重合体(A3)に、極性基含有モノマーがグラフト変性されてなることを特徴としている。

- 本発明に係るグラフト変性エチレン(共)重合体(A4-1)は、上記エチレン(共)重合体(A4)に、極性基含有モノマーがグラフト変性されてなることを特徴としている。
- 20

本発明に係るグラフト変性エチレン(共)重合体(A5-1)は、上記エチレン(共)重合体(A5)に、極性基含有モノマーがグラフト変性されてなることを特徴としている。



グラフト変性エチレン(共)重合体(A1-1)ないし(A5-1)は、極性の高い素材との接着性に優れ、かつ機械強度に優れ、また各種成形性にも優れる。

本発明に係るグラフト変性エチレン(共)重合体組成物(C1-2)は、  
5 上記グラフト変性エチレン(共)重合体(A1-1)と、未変性の他の重合体(D1)とからなることを特徴としている。

上記他の重合体(D1)は、エチレン(共)重合体(D1-1)であることが好ましい。

本発明に係るグラフト変性エチレン(共)重合体組成物(C2-2)は、  
10 上記グラフト変性エチレン(共)重合体(A2-1)と、未変性の他の重合体(D2)とからなることを特徴としている。

上記他の重合体(D2)は、エチレン(共)重合体(D2-1)であることが好ましい。

本発明に係るグラフト変性エチレン(共)重合体組成物(C3-2)は、  
15 上記グラフト変性エチレン(共)重合体(A3-1)と、未変性の他の重合体(D3)とからなることを特徴としている。

上記他の重合体(D3)は、エチレン(共)重合体(D3-1)であることが好ましい。

本発明に係るグラフト変性エチレン(共)重合体組成物(C4-2)は、  
20 上記グラフト変性エチレン(共)重合体(A4-1)と、未変性の他の重合体(D4)とからなることを特徴としている。

上記他の重合体(D4)は、エチレン(共)重合体(D4-1)であることが好ましい。

本発明に係るグラフト変性エチレン(共)重合体組成物(C5-2)は、

上記グラフト変性エチレン(共)重合体(A5-1)と、未変性の他の重合体(D5)とからなることを特徴としている。

上記他の重合体(D5)は、エチレン(共)重合体(D5-1)であることが好ましい。

- 5      グラフト変性エチレン(共)重合体組成物(C1-2)ないし(C5-2)は、極性の高い素材との接着性に優れ、かつ機械強度に優れ、また各種成形性にも優れる。

10      本発明に係るエチレン(共)重合体組成物(C1-3)は、上記エチレン(共)重合体(A1)と、グラフト変性エチレン(共)重合体(E1)とからなることを特徴としている。

本発明に係るエチレン(共)重合体組成物(C2-3)は、上記エチレン(共)重合体(A2)と、グラフト変性エチレン(共)重合体(E2)とからなることを特徴としている。

15      本発明に係るエチレン(共)重合体組成物(C3-3)は、上記エチレン(共)重合体(A3)と、グラフト変性エチレン(共)重合体(E3)とからなることを特徴としている。

本発明に係るエチレン(共)重合体組成物(C4-3)は、上記エチレン(共)重合体(A4)と、グラフト変性エチレン(共)重合体(E4)とからなることを特徴としている。

20      本発明に係るエチレン(共)重合体組成物(C5-3)は、上記エチレン(共)重合体(A5)と、グラフト変性エチレン(共)重合体(E5)とからなることを特徴としている。

エチレン(共)重合体組成物(C1-3)ないし(C5-3)は、極性の高い材料との接着性に優れており、かつ機械強度に優れ、また各種成

形性にも優れるという特徴を有する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るエチレン（共）重合体およびその用途について具体的に説明する。

#### エチレン（共）重合体（A1）

本発明に係るエチレン（共）重合体（A1）は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。

ここで炭素原子数が4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が4ないし20の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル 1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンなどの炭素原子数が4ないし20の環状オレフィンが挙げられる。これらのなかでは1-ブテンまたは1-ヘキセンであることが好ましい。

このエチレン（共）重合体（A1）は、エチレンから導かれる繰返し単位は、通常50ないし100重量%、好ましくは55ないし100重量%、より好ましくは65ないし100重量%、最も好ましくは70ないし100重量%の割合で存在し、炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位は0ないし50重

量%、好ましくは0ないし45重量%、より好ましくは0ないし35重量%、特に好ましくは0ないし30重量%の割合で存在することが望ましい。

エチレン（共）重合体（A1）は、

- 5 (i<sub>A1</sub>) <sup>13</sup>C-NMRで測定したメチル分岐の数が炭素原子1,000個当たり通常0.1個未満、好ましくは0.08個未満である。

このような重合体は結晶構造が頑丈なため、機械的強度に優れる。

またエチレン（共）重合体（A1）は、

- 10 (ii<sub>A1</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>（M<sub>w</sub>：重量平均分子量、M<sub>n</sub>：数平均分子量）が通常1.8以上4.5未満、好ましくは2.0以上4.0未満である。

M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が上記の範囲にあるエチレン（共）重合体は、成形性と機械的強度とのバランスに優れる。

- 15 なおエチレン（共）重合体（A1）は、GPCで測定した、M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub>（M<sub>z</sub>：Z平均分子量）が、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>を超えないものであることが好ましい態様である。

エチレン（共）重合体（A1）は、上記要件（i<sub>A1</sub>）および(ii<sub>A1</sub>)に加えて、さらに下記要件(iii<sub>A1</sub>)ないし(x<sub>A1</sub>)のうち、少なくとも1つの要件を満たすことが好ましい。

- 20 (iii<sub>A1</sub>) 135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.2ないし18dl/g、好ましくは0.5ないし15dl/g、より好ましくは0.8ないし10dl/g、さらに好ましくは1.0ないし8dl/g、最も好ましくは1.7ないし7.5dl/gの範囲である。

極限粘度が上記のような範囲よりも小さいエチレン（共）重合体

は、結晶が弱くなるために強度が不十分となり、上記のような範囲よりも大きいエチレン（共）重合体は剛性が十分に出ない場合、または成形しにくい場合がある。

- (iv<sub>A1</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度が0.3ないし1.5 d l / g、好ましくは0.4ないし1.0 d l / g、より好ましくは0.5ないし0.9 d l / g のとき、該極限粘度 ( $[\eta]$  (d l / g)) と、密度 ( $d$  (g / c m<sup>3</sup>)) とが、

$$d \geq 0.0003 \times [\eta]^2 - 0.0121 \times [\eta] + 0.9874$$

好ましくは

$$d \geq 0.0010 \times [\eta]^2 - 0.0145 \times [\eta] + 0.9900$$

で示される関係を満たす。

極限粘度と密度とが上記のような関係を満たすエチレン（共）重合体は、特に剛性に優れる。

- (v<sub>A1</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]$  (d l / g)) と、190℃、2.16 k g 荷重下で測定したメルトフローレート (M F R (g / 10 分)) とが

$$M F R < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times M F R^{-0.192}$$

$$\text{好ましくは } [\eta] > 1.95 \times M F R^{-0.192}$$

で示される関係を満たし、

$$M F R \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times M F R^{-0.213}$$

$$\text{好ましくは } [\eta] > 1.95 \times M F R^{-0.213}$$

で示される関係を満たす。

極限粘度とM F Rとが上記のような関係を満たすエチレン（共）重合体は、例えば、成形体の機械的強度が優れるなどの特徴を有す

る。

- (vi<sub>A1</sub>) コモノマー含量が1.5モル%以上のとき、昇温溶出分別試験において105℃以上で溶出する成分が通常5重量%以下、好ましくは4%以下であり、コモノマー含量が1.5モル%未満、好ましくは0.4モル%以上1.5モル%未満のとき、昇温溶出分別試験において106℃以上で溶出する成分が通常8重量%以下、好ましくは7重量%以下である。

上記のような要件を満たすエチレン（共）重合体は、エチレン単独重合体成分が少なく、機械的強度に優れる。

- 10 (vii<sub>A1</sub>) 130℃パラキシレンに溶解させた後、75℃まで冷却した際に溶解している成分を貧溶媒に析出させたとき、析出した成分量がエチレン（共）重合体の15重量%以下である。上記要件は、エチレン（共）重合体のコモノマー含量が0.8ないし2.0モル%であるときに満たすことが好ましい。

- 15 上記のような要件を満たすエチレン（共）重合体（A1）は、コモノマーが多い成分が少なく、機械的強度に優れる。

(viii<sub>A1</sub>) 23℃におけるデカン可溶分（W（重量%））と密度（d（g/cm<sup>3</sup>））とが、

MFR ≤ 10 g/10分のとき：

$$20 \quad W < 80 \times \exp(-100 \times (d - 0.88)) + 0.1$$

好ましくは

$$W < 60 \times \exp(-100 \times (d - 0.88)) + 0.1$$

MFR > 10 g/10分のとき：

$$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100 \times (d - 0.88)) + 0.1$$

で示される関係を満たす。

上記のような要件を満たすエチレン（共）重合体は、機械的強度に優れ、べたつきが少ない。

5 (i<sub>XA1</sub>) α-オレフィン含量 (K (モル%)) と、示差走査型熱量計で測定した吸熱曲線の最もピーク高さが高い融点 (T<sub>m</sub> (℃)) との関係が

K = 0.1 ないし 1.5 モル% のとき :  $T_m \leq 135.0 - 10.0 K$ 、

好ましくは  $T_m \leq 135.0 - 10.7 K$

K = 1.5 ないし 5.5 モル% のとき :  $T_m \leq 121.9 - 1.3 K$

10 好ましくは  $T_m \leq 120.5 - K$

K = 5.5 ないし 20 モル% のとき :  $T_m \leq 139.7 - 4.5 K$

好ましくは  $T_m \leq 145.3 - 5.5 K$

を満たす。

15 上述の要件を満たすエチレン（共）重合体は組成分布が狭く、機械的強度、ヒートシール性等に優れる。

(X<sub>A1</sub>) <sup>13</sup>C-NMR で測定したヘキシル以上の長さの分岐の数が炭素原子 1,000 個当たり 0.1 個未満、好ましくは 0.03 個未満である。

20 長鎖分岐を有するとヘキシル以上の分岐として検出されるが、長鎖分岐があると機械的強度は低下する。従って、上記の要件を満たすエチレン（共）重合体は機械的強度に優れる。

上記各物性の測定方法については後述する。

#### エチレン（共）重合体（A1）の製造方法

上記のようなエチレン（共）重合体（A1）は、例えば下記のと

うなオレフィン重合触媒の存在下に、エチレンを単独重合させるかまたはエチレンと炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることによって得ることができる。

5 なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがある。

本発明に係るエチレン（共）重合体（A1）の製造に用いられるオレフィン重合触媒は、

（a1）下記一般式（I）で表される遷移金属化合物と、  
必要に応じて

10 （b）（b-1）有機金属化合物、

（b-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および

（b-3）遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物  
から選ばれる少なくとも1種の化合物と

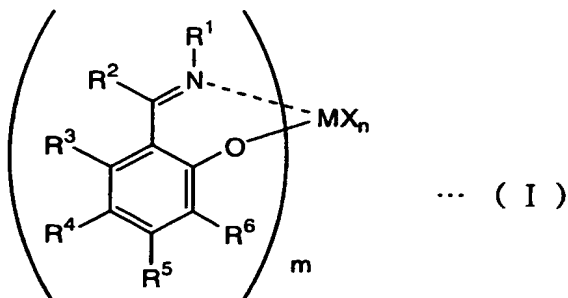
からなる。

15 以下このようなオレフィン重合触媒を形成する各触媒成分について説明する。

#### （a1）遷移金属化合物

遷移金属化合物（a1）は、下記一般式（I）で表される。

20





式中、Mは周期表第4族および第5族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

- 5      なお、N……Mは一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。

R<sup>1</sup>は芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基で置換されていてもよい脂肪族炭化水素基であって総炭素原子数5以上、好ましくは5ないし30の基、または、芳香族炭化水素基もしくは脂肪族炭  
10 化水素基で置換されていてもよい脂環族炭化水素基であって総炭素原子数7以上、好ましくは7ないし30の基を示す。

脂肪族炭化水素基としては、例えば炭素原子数1ないし30のものが挙げられ、炭素原子数4ないし30、好ましくは炭素原子数5ないし30のものが好ましい。

- 15      具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、tert-アミル、1,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、イソアミル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、1,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、n-ヘプチル、1-エチルペン  
20 チル、1-メチルヘキシル、n-オクチル、1,5-ジメチルヘキシル、2-エチルヘキシル、1-メチルヘプチル、tert-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシルなどである。なかでもn-ペンチル、tert-アミル、1,2-ジメチ

ルプロピル、1-エチルプロピル、イソアミル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、1,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、n-ヘプチル、1-エチルペンチル、1-メチルヘキシル、n-オクチル、1,5-ジメチルヘキシル、2-エチルヘキシル、1-メチルヘプチル、tert-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシルが好ましい。

この脂肪族炭化水素基は、芳香族炭化水素基または脂環族炭化水素基で置換されていてもよく、芳香族炭化水素基または脂環族炭化水素基で置換された脂肪族炭化水素基として具体的には、ベンジル、メチレンナフチル、メチレンフルオレニル、メチレンアントラニル、メチレンシクロプロピル、メチレンシクロブチル、メチレンシクロペンチル、メチレンシクロヘキシル、メチレン-2-メチルシクロヘキシル、メチレン-2,3-ジメチルシクロヘキシル、メチレン-2,2-ジメチルシクロヘキシル、メチレン-2,6-ジメチルシクロヘキシル、メチレン-2,2,6,6-テトラメチルシクロヘキシル、メチレンアダマンチル、メチレンシクロプロピルメチル、メチレンシクロブチルメチル、メチレンシクロペンチルメチルなどの炭素原子数4ないし30のものが挙げられる。なかでもベンジル、メチレンナフチル、メチレンフルオレニル、メチレンアントラニル、メチレンシクロブチル、メチレンシクロペンチル、メチレンシクロヘキシル、メチレン-2-メチルシクロヘキシル、メチレン-2,3-ジメチルシクロヘキシル、メチレン-2,2-ジメチルシクロヘキシル、メチレン-2,6-ジメチルシクロヘキシル、メチレン-2,2,6,6-テトラメチルシクロヘキシル、メチレン

アダマンチル、メチレンシクロプロピルメチル、メチレンシクロブチルメチル、メチレンシクロペンチルメチルなどの炭素原子数 5 ないし 30 のものが好ましい。

脂環族炭化水素基としては、例えば炭素原子数 3 ないし 30 のものが挙げられ、炭素原子数 7 ないし 30 のものが好ましい。具体的にはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボルニルなどが挙げられる。

この脂環族炭化水素基は、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基を置換基として有していてもよく、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基を置換基として有している脂環族炭化水素基として、具体的には 2-メチルシクロヘキシル、2, 3-ジメチルシクロヘキシル、2, 2-ジメチルシクロヘキシル、2, 6-ジメチルシクロヘキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチルシクロヘキシル、シクロプロピルメチル、シクロブチルメチル、シクロペンチルメチル、シクロプロピルフェニル、シクロブチルフェニル、シクロペンチルフェニル、シクロヘキシルフェニルなどの炭素原子数 7 ないし 30 のものが挙げられる。

なお、 $R^1$  の定義において脂肪族炭化水素基というときは、芳香族炭化水素基または脂環族炭化水素基で置換されている場合であっても上記一般式 (I) 中の窒素と直接結合している炭素原子が脂肪族骨格部分であるものを言い、脂環族炭化水素基というときは、芳香族炭化水素基もしくは脂肪族炭化水素基で置換されている場合であっても上記一般式 (I) 中の窒素と直接結合している炭素原子が脂環族骨格部分であるものをいう。

$R^2$  ないし  $R^5$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、

炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示す。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が1ないし30、好ましくは1ないし20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2ないし30、好ましくは2ないし20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が2ないし30、好ましくは2ないし20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3ないし30、好ましくは3ないし20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数5ないし30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数が6ないし30、好ましくは6ないし20のアリール基；トリル、*iso*-プロピルフェニル、*t*-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、*ジ-t*-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、水素原子がハロゲンで置換された炭化水素基としては、例えばトリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1ないし30、好ましくは1ないし20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、他の炭化水素基で置換された炭化水素基としては、例えばベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

これらのなかでは、特にメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロ  
5 ピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペン  
チル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数 1 ないし 30、好ましくは 1 ないし 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、  
ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの  
10 炭素原子数 6 ないし 30、好ましくは 6 ないし 20 のアリール  
基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 30、  
好ましくは 1 ないし 20 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 30、  
好ましくは 1 ないし 20 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ないし 30、  
好ましくは 6 ないし 20 のアリール基、炭素原子数 6 ないし 30、  
好ましくは 6 ないし 20 のアリーロキシ基などの置換基が 1 ないし  
15 5 個置換した置換アリール基などが好ましい。

炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチ  
ルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、ト  
リエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、  
フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチ  
20 ル-*t*-ブチルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシ  
リル、トリトリルシリル、トリナフチルシリル、ジメチル（ペンタ  
フルオロフェニル）シリルなどの炭化水素置換シリル基などが挙げ  
られる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメ  
チルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、リエチルシリル、

ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましく、特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。

酸素含有基は、基中に酸素原子を1ないし5個含有する基である。

- 5 酸素含有基としては、例えばヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基、アセトキシ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基、  
10 アセトキシ基、カルボニル基などが好ましい。好ましい酸素含有基として具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシ、ナフトキシなどのア  
15 リーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。  
酸素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1ないし30、好ましくは1ないし20の範囲にあることが望ましい。

窒素含有基は、基中に窒素原子を1ないし5個含有する基であり。

- 20 窒素含有基としては、例えばアミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ニトロ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となった基などが挙げられ、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ニトロ基などが好ましい。好まし

い窒素含有基として具体的には、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアミノ基；メ  
5 チルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどイミノ基；アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどのアミド基；アセトイミド、ベンズイミドなどのイミド基；ニトロ基などが挙げられる。窒素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1ないし30、好ましくは1ない  
10 し20の範囲にあることが望ましい。

イオウ含有基は、基中にイオウ原子を1ないし5個含有する基である。イオウ含有基としては、例えばスルフォネート基、スルフィネート基、アルキルチオ基、アリールチオ基、メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、チオアシル基、チオエーテル基、  
15 チオシアン酸エステル基、イソチオシアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などが挙げられ、スルフォネート基、スルフィネート基、アルキルチオ基、アリールチオ基などが好ましい。好ましいイオウ含  
20 有基として具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのス

ルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；メチルチオ、エチルチオなどのアルキルチオ基；フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナフチルチオなどのアリールチオ基などが挙げられる。イオウ含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1ないし30、好ましくは1ないし20の範囲にあることが望ましい。

R<sup>6</sup>は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、具体的には上記R<sup>2</sup>ないしR<sup>5</sup>として例示したものと同様のものが挙げられる。

次に上記置換基について、より具体的に説明する。

R<sup>4</sup>としては、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基が好ましく、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヒドロキシ基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ニトロ基などの窒素含有基；アルキルチオ基、アリールチオ基などのイオウ含有基がより好ましく、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基がさらに好ましい。特に好ましくはアルコキシ基である。

またR<sup>6</sup>として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1ないし30、好ましくは1ないし20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3ないし30、好ましくは



3 ないし 20 の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、トリフェニリルなどの炭素原子数が 6 ないし 30、好ましくは 6 ないし 20 のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が 1 ないし 30、好ましくは 1 ないし 20 のアルキル基  
5 または炭素原子数が 6 ないし 30、好ましくは 6 ないし 20 のアリール基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。

R<sup>6</sup> として好ましい炭化水素置換シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。特に好ましくは、トリメチルシリル、トリエチルフェニルシリル、ジフェニルメチルシリル、イソフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリル  
10 などが挙げられる。  
15

R<sup>6</sup> としては特に、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*ter*-*t*-ブチル、ネオペンチルなどの炭素原子数が 3 ないし 30、好ましくは 3 ないし 20 の分岐状アルキル基、およびこれらの基の水素原子を炭素原子数が 6 ないし 30、好ましくは 6 ないし 20 のアリール基で置換した基（クミル基など）、アダマンチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素原子数が 3 ないし 30、好ましくは 3 ないし 20 の環状飽和炭化水素基から選ばれる基であることが好ましく、フェニル、ナフチル、フルオレニル、アントラニル、フェナントリルなどの炭素原子数 6 な  
20

いし 30、好ましくは 6 ないし 20 のアリール基、または炭化水素置換シリル基であることも好ましい。

$R^2$  ないし  $R^6$  は、これらのうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

$m$  は、1 または 2 を示し、好ましくは 2 である。

$m$  が 2 の場合には、いずれか 1 つの配位子に属する  $R^2$  ないし  $R^6$  で示される基のうちの少なくとも 1 個の基と、他の配位子に属する  $R^2$  ないし  $R^6$  で示される基のうちの少なくとも 1 個の基とが連結されていてもよく、

また  $m$  が 2 の場合には、 $R^1$  同士、 $R^2$  同士、 $R^3$  同士、 $R^4$  同士、 $R^5$  同士、 $R^6$  同士は、互いに同一でも異なってもよく、

$n$  は  $M$  の価数を満たす数であり、具体的には 2 ないし 4 の整数であり、好ましくは 2 である。

$X$  は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。

炭化水素基、酸素含有基およびイオウ含有基としては、上記  $R^2$  ないし  $R^5$  として例示したものと同様のものが挙げられる。なお酸素含有基およびイオウ含有基には、ヘテロ環式化合物残基は含まれない。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ

る。

窒素含有基として具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

ホウ素含有基は、基中にホウ素原子を1ないし5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。ホウ素含有基としては、例えばボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基、 $BR_4$ （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す。）で表される基などが挙げられる。

アルミニウム含有基は、基中にアルミニウム原子を1ないし5個含有する基である。アルミニウム含有基として具体的には、炭素原子数が1ないし30、好ましくは1ないし20の炭化水素基が1または2個置換した基、 $AlR_4$ （Rは水素原子、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子など示す。）で表される基が挙げられる。

リン含有基は、基中にリン原子を1ないし5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。リン含有基としては、例えばホスホリル基、チオホスホリル基、ホスフィン基、ホスファイト基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基などが挙げられ、ホスフィン基、ホスファイト基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基などが好ましい。好ましいリン含有基として具体的には、トリメチルホスフィ

ン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどの  
トリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリル  
ホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、  
エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基  
5 （ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられ  
る。

ハロゲン含有基としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素から  
選ばれる少なくとも1種を有する基が挙げられる。ハロゲン含有基  
として具体的には、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{BF}_4$ などのフッ素含有基、 $\text{ClO}_4$ 、  
10  $\text{SbCl}_6$ などの塩素含有基、 $\text{IO}_4$ などのヨウ素含有基が挙げられ  
る。

ヘテロ環式化合物残基は、ヘテロ原子を1個以上含有する環構造  
を基中に有する基であり、ヘテロ原子としては、酸素、窒素、イオ  
ウ、リン、ホウ素が挙げられる。環構造としては、3ないし18員  
15 環、好ましくは4ないし7員環、より好ましくは5ないし6員環の  
ものが挙げられる。具体的には、ピロール、ピリジン、ピリミジン、  
キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物の残基；フラン、ピラン  
などの含酸素化合物の残基；チオフェンなどの含硫黄化合物の残基  
など、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1ない  
20 し30、好ましくは1ないし20のアルキル基、炭素原子数が1ない  
し30、好ましくは1ないし20のアルコキシ基などの置換基が  
さらに置換した基などが挙げられる。

ケイ素含有基は、基中にケイ素原子を1ないし5個含有する基で  
ある。ケイ素含有基としては、例えばシリル基、シロキシ基、炭化

水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、炭化水素置換シリルエーテル基、ケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基などが挙げられ、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シリルエーテル基、ケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基などが好ましい。好ましいケイ素含有基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルtert-ブチルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられ、炭化水素置換シリル基が特に好ましい。炭化水素置換シリル基の中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましく、特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。

なおケイ素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1ないし30、好ましくは1ないし20の範囲にあることが望ましい。

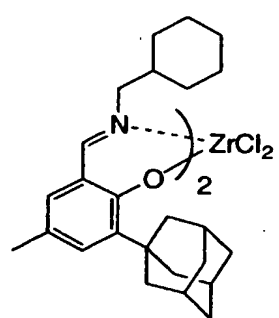
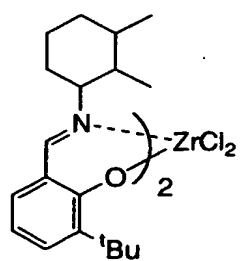
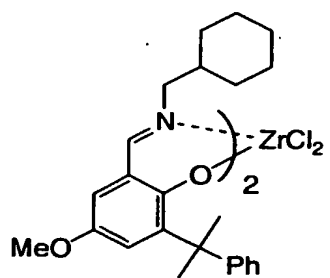
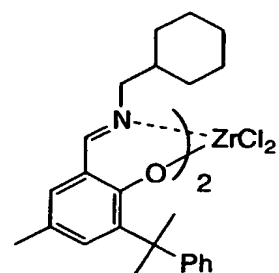
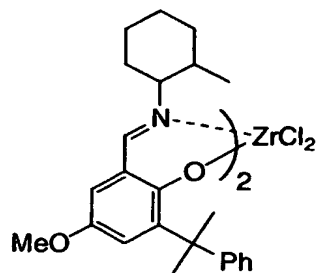
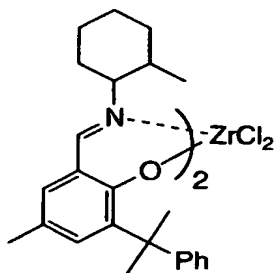
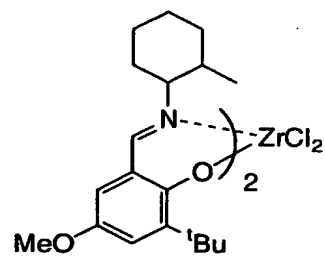
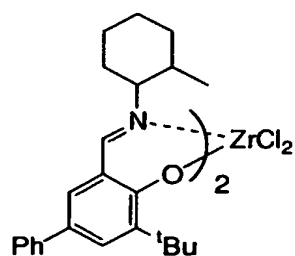
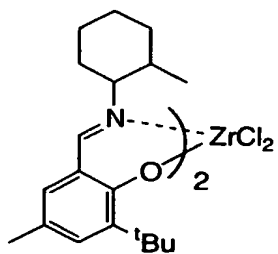
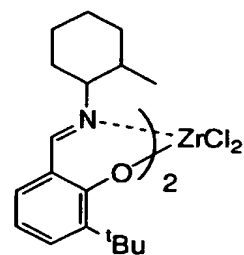
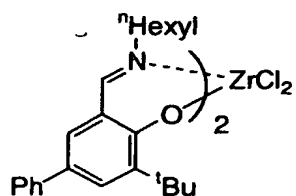
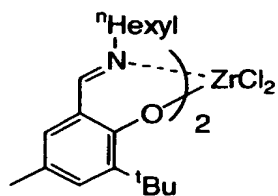
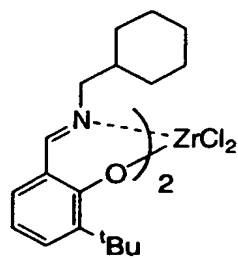
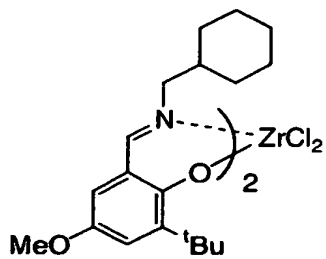
ゲルマニウム含有基として具体的には、上記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

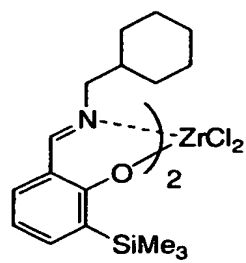
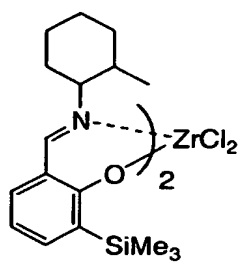
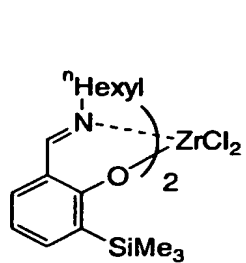
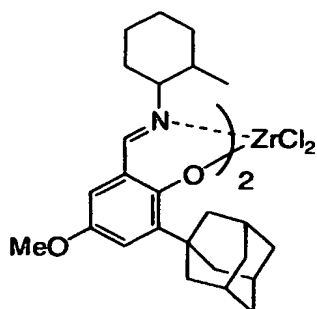
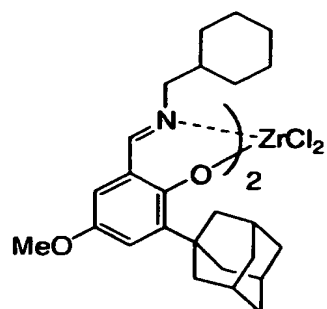
スズ含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズ

に置換した基が挙げられる。

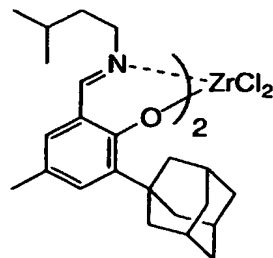
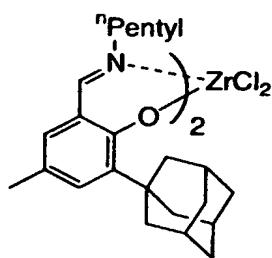
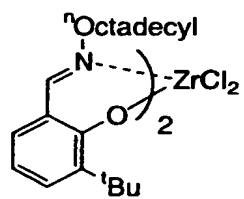
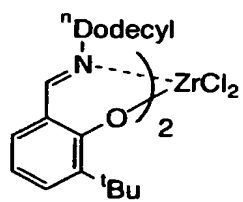
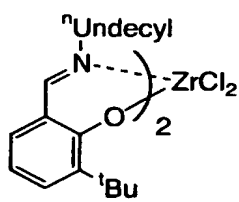
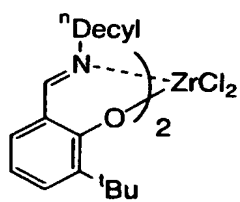
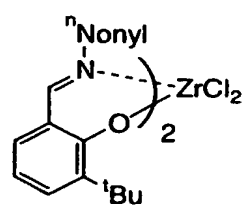
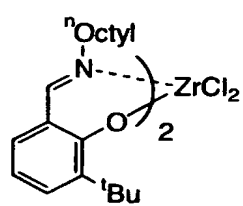
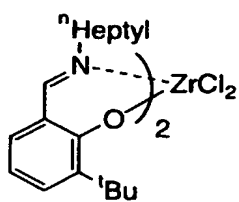
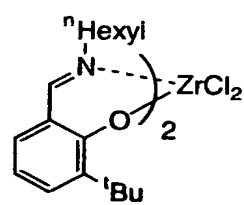
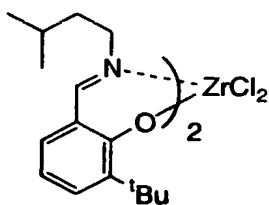
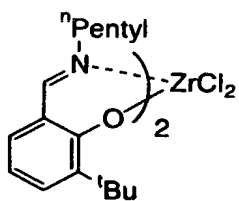
これらのうちXは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素、酸素含有基、窒素含有基であることが好ましく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基であることがより好ましい。なお、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一であっても、異なっているもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

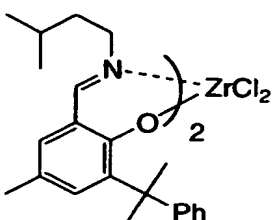
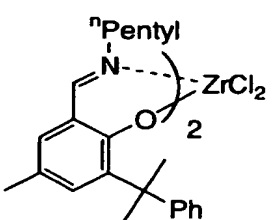
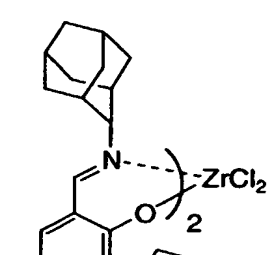
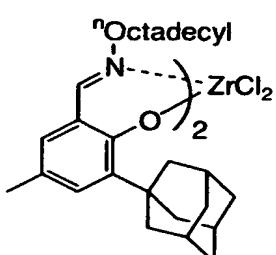
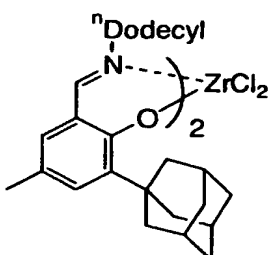
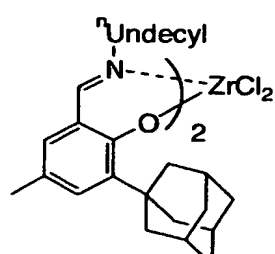
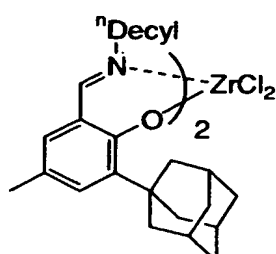
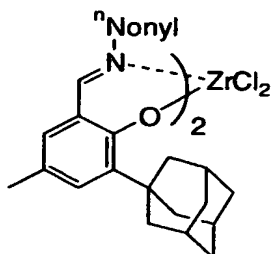
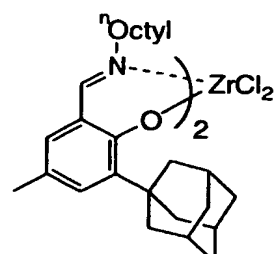
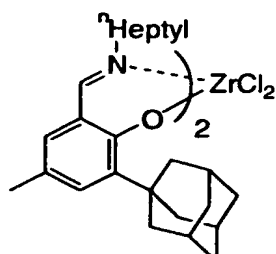
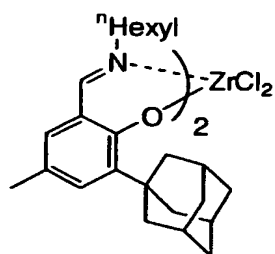
以下に、上記一般式（I）で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

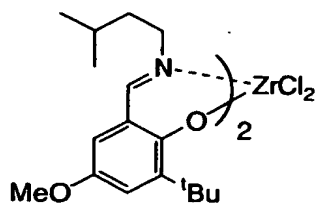
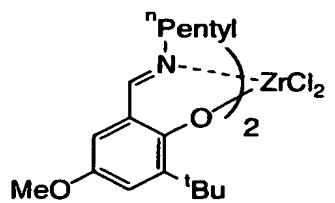
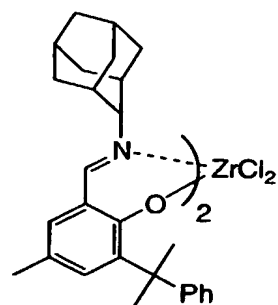
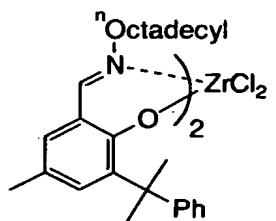
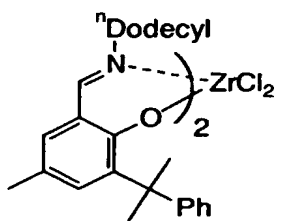
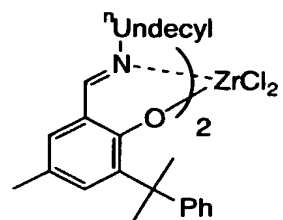
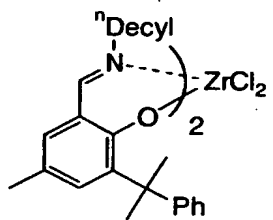
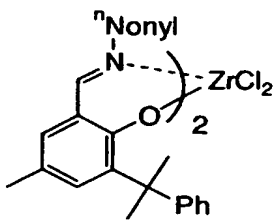
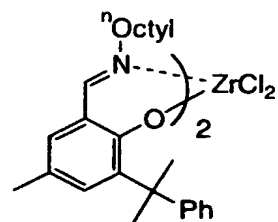
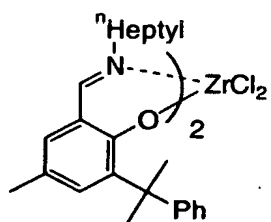
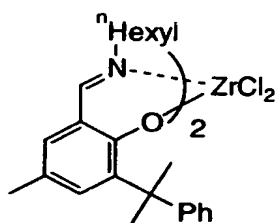


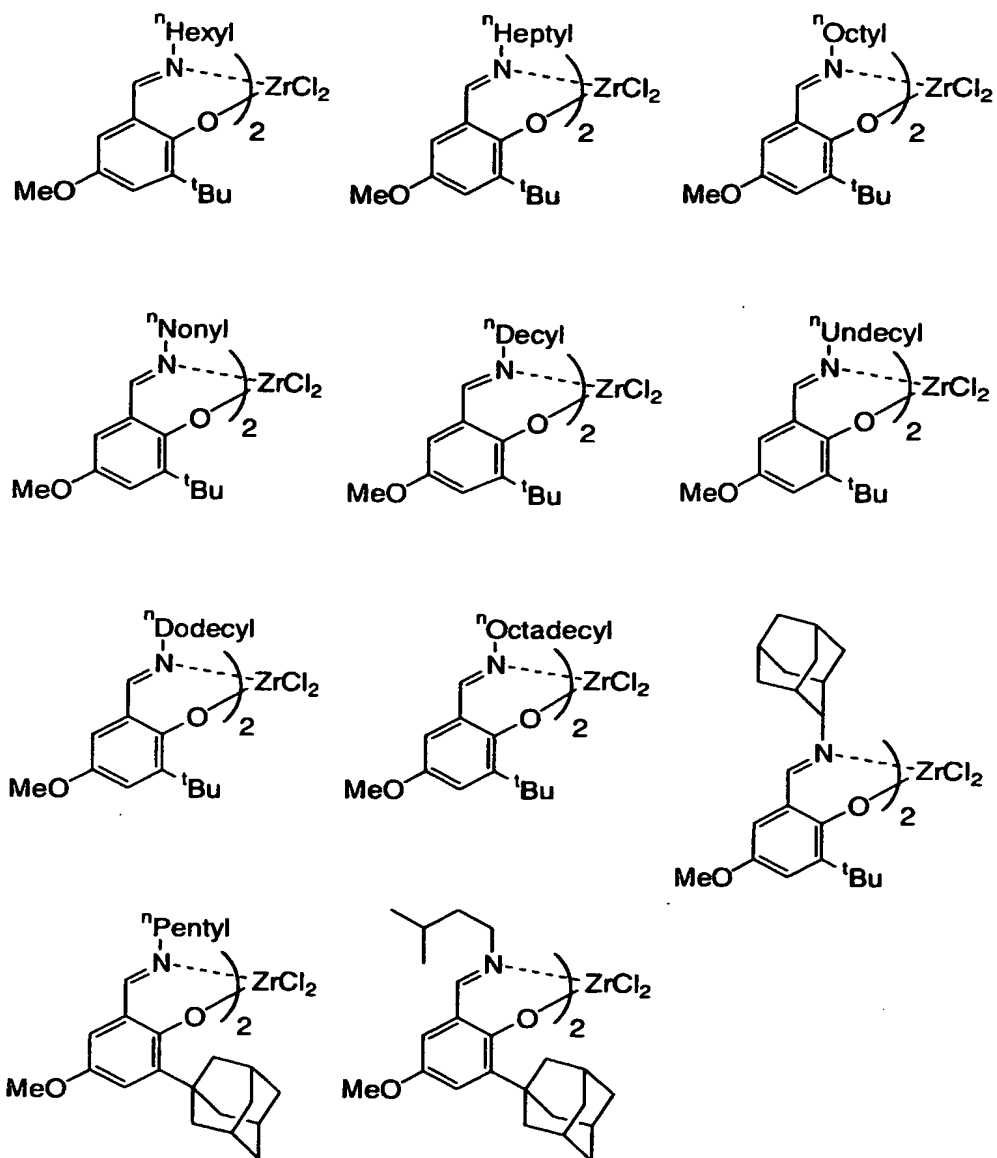


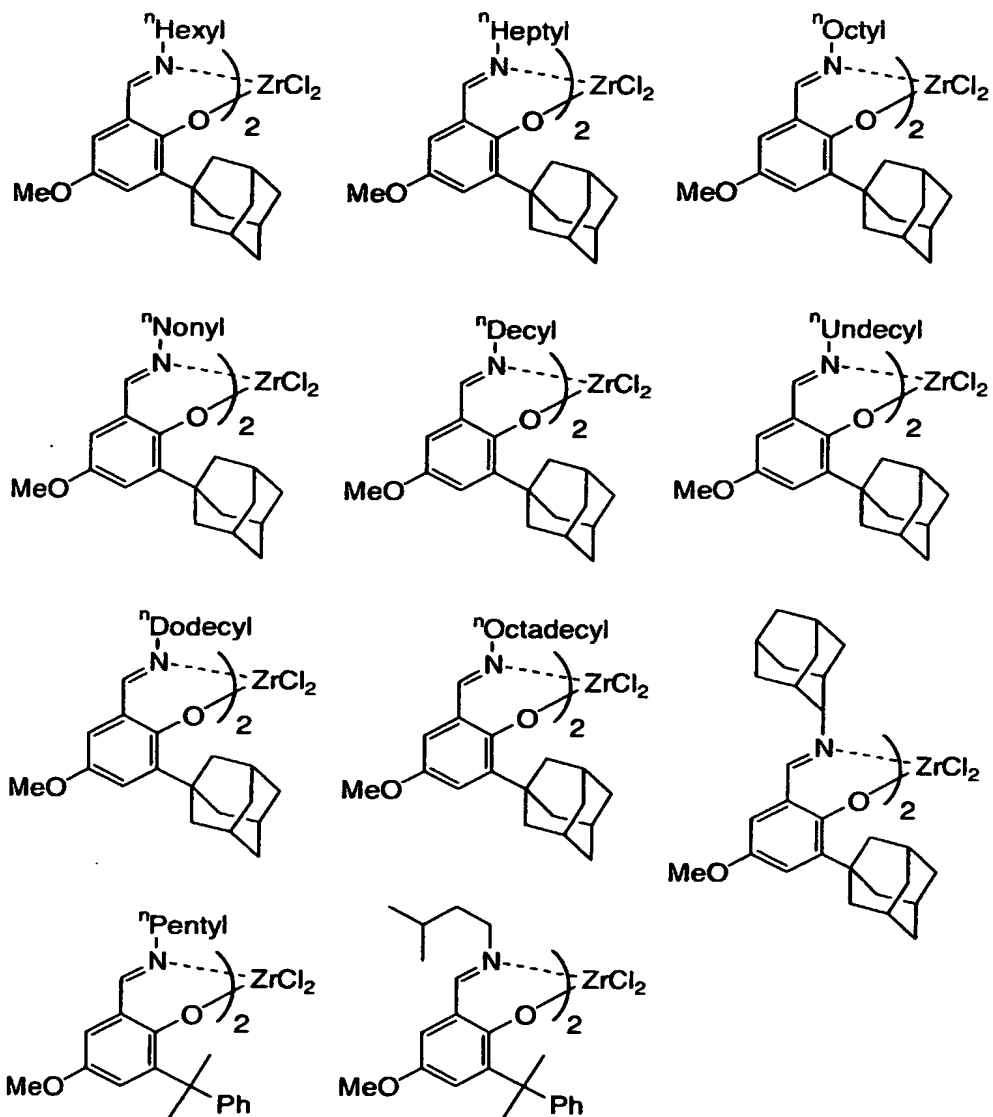


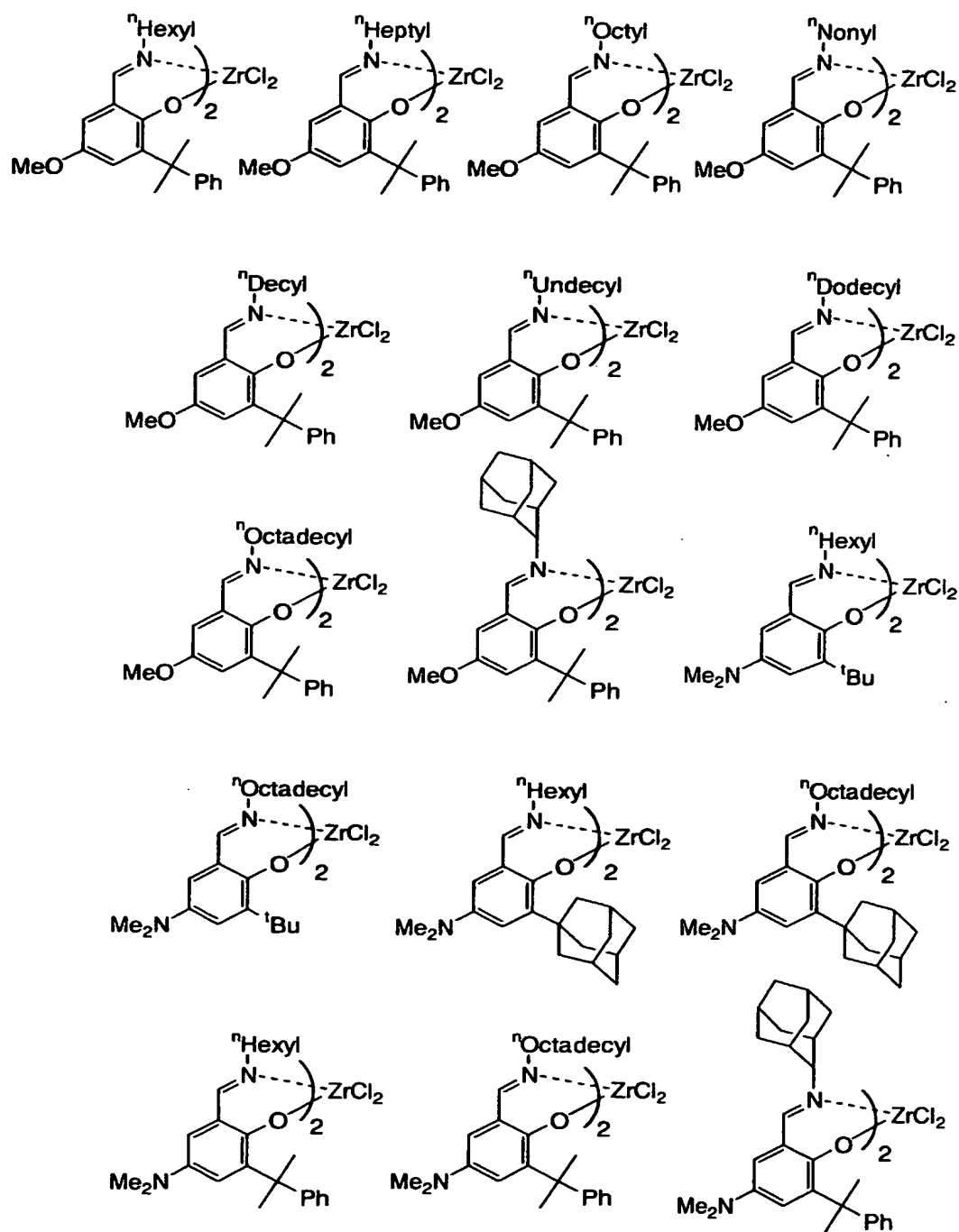


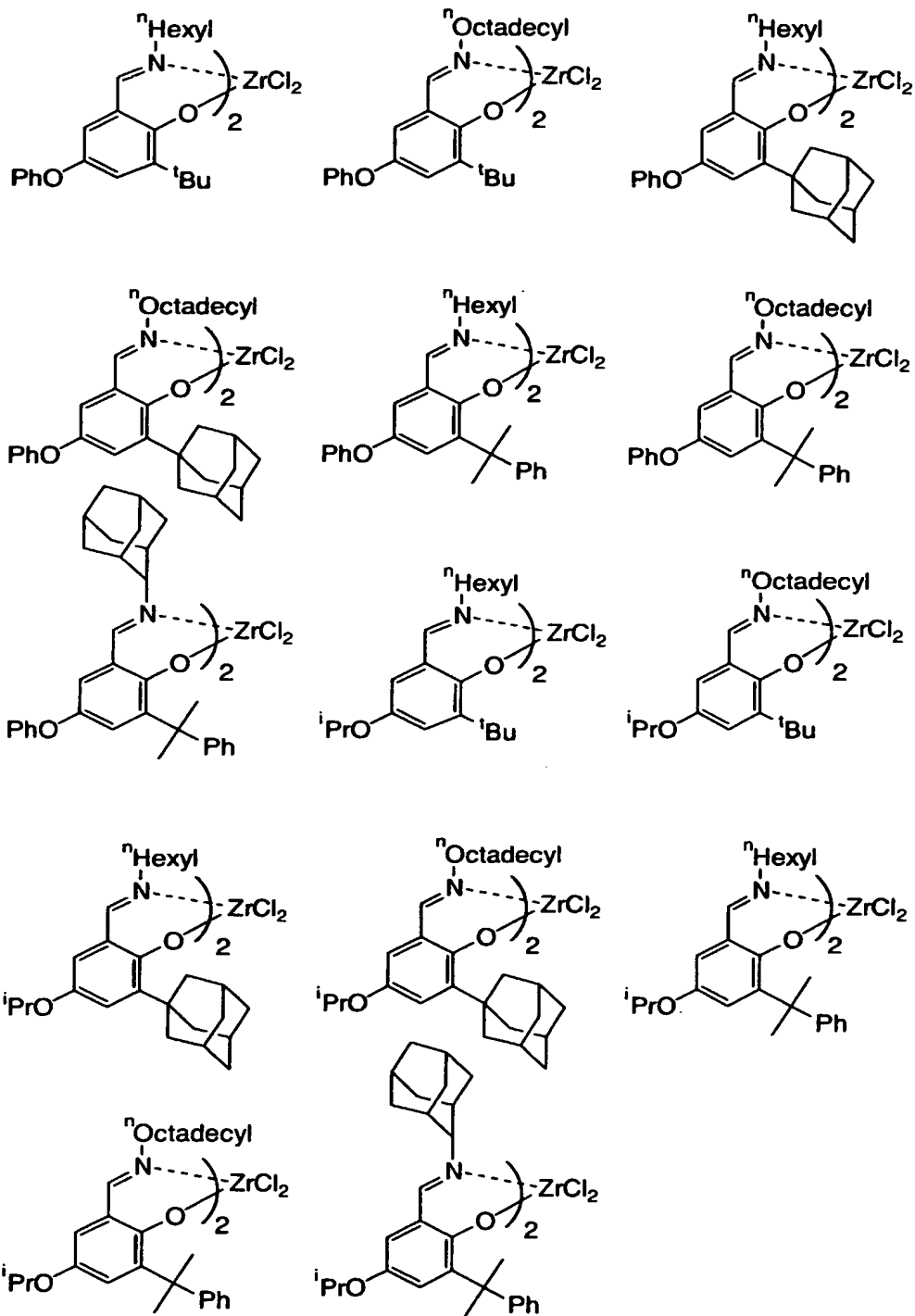












なお、上記例示中、Meはメチル基を、<sup>i</sup>Prはイソプロピル基を、<sup>n</sup>Buはn-ブチル基を、<sup>t</sup>Buはt-ブチル基を、<sup>n</sup>Pentylはn-ペンチル基を、<sup>n</sup>Hexylはn-ヘキシル基を、<sup>n</sup>Heptylはn-ヘプチル基を、<sup>n</sup>Octylはn-オクチル基を、<sup>n</sup>Nonylはn-ノニル基を、<sup>n</sup>Decylはn-デシル基を、<sup>n</sup>Undecylはn-ウンデシル基を、<sup>n</sup>Dodecylはn-ドデシル基を、<sup>n</sup>Octadecylはn-オクタデシル基を、Phはフェニル基を示す。

本発明では、上記のような化合物において、ジルコニウム金属をチタン、ハフニウムなどのジルコニウム以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

10 上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の製造方法は、特に限定されることなく、例えば以下のようにして製造することができる。

一般式(I)で表される遷移金属化合物は、例えばチオサリチリデン配位子、アニリノ配位子などの配位子を形成する化合物(配位子前駆体)と、 $MX_k$ (MおよびXは、上記一般式(I)中のMおよびXと同義であり、kはMの原子価を満たす数である。)で表される遷移金属M含有化合物とを反応させることにより合成することができる。

チオサリチリデン配位子を形成する配位子前駆体は、例えばチオサリチルアルデヒド類化合物と、アニリン類化合物またはアミン類化合物とを反応させることで得られる。

配位子前駆体は、o-アシルベンゼンチオールと、アニリン類またはアミン類化合物とを反応させることでも得られる。

具体的には、例えばチオサリチルアルデヒド類化合物または o-ア



シルベンゼンチオールと、窒素部が無置換のアニリン類化合物または1級アミン類化合物を溶媒に溶解し、この溶液を、室温ないし還流条件で1ないし48時間程度攪拌することで得られる。ここで用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール溶媒またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましいものとして例示できる。  
5 また触媒としては、蟻酸、酢酸、トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いることができる。反応中、ディーンシュタークを用いて系内の水を除くことは、反応の進行に効果的である。脱水剤としては、モレキュラーシーブ、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム等を用いる  
10 ことができる。

アニリノ配位子前駆体は、o-ホルムアニリン類化合物とアニリン類化合物またはアミン類化合物とを反応させることにより得られる。配位子前駆体は、o-アシルアニリンと、アニリン酸またはアミン類とを反応させることでも得ることができる。

15 具体的には、例えば窒素部が無置換の o-ホルムアニリン類化合物または窒素部が無置換の o-アシルアニリンと、窒素部が無置換のアニリン類化合物または1級アミン類化合物を用い、上記と同様の方法で合成することができる。

ここで用いられる o-アシルアニリンは、例えば o-アミノ安息香酸  
20 類化合物のカルボン酸基を還元することで得られる。また、アントラニル類化合物の、N-アルキル化反応を行うことでも、対応する N-アルキル-o-アシルアニリン類化合物を得ることができる。

上記のようにして得られた配位子前駆体と遷移金属M含有化合物とを反応させることにより、対応する遷移金属化合物を合成するこ

とができる。具体的には、配位子前駆体を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてチオフェノキサイド塩またはアニリノ塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の遷移金属M含有化合物と低温下混合し、 $-78^{\circ}\text{C}$ ないし室温、または還流条件下で1時間ないし24時間程度攪拌することにより遷移金属化合物が得られる。

ここで用いられる溶媒としては、エーテル、テトラヒドロフランなどの極性溶媒、トルエンなどの炭化水素溶媒が好ましいものとして例示できるが、この限りではない。塩基としては、n-ブチルリチウム等のリチウム塩；水素化ナトリウムなどのナトリウム塩；ピリジン、トリエチルアミン等の含窒素化合物などが好ましいものとして例示できるが、この限りではない。

なお、遷移金属化合物によっては、チオフェノキサイド塩やアニリノ塩を調製することなく、配位子前駆体と金属化合物とを直接反応させることにより対応する化合物を合成することもできる。

得られた遷移金属化合物は、 $270\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ （日本電子 GSH-270）、FT-IR（SHIMADZU FT-IR8200D）、FD-質量分析（日本電子 SX-102A）、金属含有量分析（乾式灰化・希硝酸溶解後、ICP法により分析：SHIMADZU ICPS-8000）、炭素、水素、窒素含有量分析（ヘラウス社 CHNO 型）などを用いて構造が決定される。

上記のような方法で得られた遷移金属化合物は、通常定法により単離され重合に供されるが、遷移金属化合物を単離せず、配位子前駆体と金属化合物との反応溶液をそのまま重合に用いることもできる。

以上のような、前記式 (I) で表される遷移金属化合物は、1 種単独または 2 種以上組み合わせてオレフィン重合触媒として用いられる。

エチレン (共) 重合体 (A 1) を製造するに際し、上記遷移金属化合物 (a 1) を、(b-1) 有機金属化合物、(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (b-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (b) と共に使用することは好ましい態様の一つである。

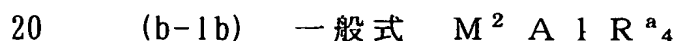
#### (b-1) 有機金属化合物

エチレン (共) 重合体 (A 1) の製造に用いられることのある (b-1) 有機金属化合物として具体的には、下記のような周期表第 1、2 族および第 12、13 族の有機金属化合物が挙げられる。



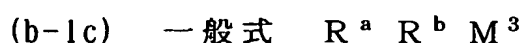
(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ないし 15、好ましくは 1 ないし 4 の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$  は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + p + q = 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物。



(式中、 $M^2$  は Li、Na または K を示し、 $R^a$  は炭素原子数が 1 ないし 15、好ましくは 1 ないし 4 の炭化水素基を示す。)

で表される周期表第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ないし 15、好ましくは 1 ないし 4 の炭化水素基を示し、 $M^3$  は  $Mg$ 、 $Zn$  または  $Cd$  である。)

で表される周期表第 2 族または第 12 族金属のジアルキル化合物。

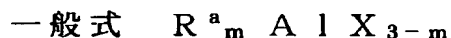
- 5 前記 (b-1a) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ないし 15、好ましくは 1 ないし 4 の炭化水素基を示し、 $m$  は好ましくは  $1.5 \leq m \leq 3$  の数である。)

- 10

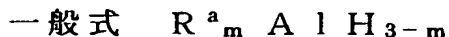
で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 $R^a$  は炭素原子数が 1 ないし 15、好ましくは 1 ないし 4 の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は好ましくは  $0 < m < 3$  である。)

- 15

で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 $R^a$  は炭素原子数が 1 ないし 15、好ましくは 1 ないし 4 の炭化水素基を示し、 $m$  は好ましくは  $2 \leq m < 3$  である。)

- 20

で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ないし 15、好ましくは 1 ないし 4 の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、

q は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + q = 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

(b-1a) に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n-ブチ  
5 ルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミ  
ニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、  
トリデシルアルミニウムなどのトリ n-アルキルアルミニウム；

トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、  
トリ sec-ブチルアルミニウム、トリ tert-ブチルアルミニウム、ト  
10 リ 2-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルブチルアルミニウム、  
トリ 2-メチルペンチルアルミニウム、トリ 3-メチルペンチルアルミ  
ニウム、トリ 4-メチルペンチルアルミニウム、トリ 2-メチルヘキシ  
ルアルミニウム、トリ 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2-エチ  
ルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

15 トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニ  
ウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリ  
アリアルアルミニウム；

ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミ  
20 ニウムハイドライド；

$(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$  (式中、x、y、z は正の数であ  
り、 $z \geq 2x$  である。) などで表されるトリイソプレニルアルミニ  
ウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエ

トキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{a}_{2.5} A 1 (O R^b)_{0.5}$  などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

10 ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド) などの  
15 ジアルキルアルミニウムアリーロキシド；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

20 エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジ

ハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどが挙げられる。

また (b-1a) に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して 2 以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物が挙げられる。このような化合物として具体的には、

$(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$  などが挙げられる。

前記 (b-1b) に属する化合物としては、

$LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$  などが挙げられる。

またその他にも、(b-1) 有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

- 5 (b-1) 有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような (b-1) 有機金属化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

- 10 エチレン (共) 重合体 (A 1) の製造に用いられることのある (b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2 - 7 8 6 8 7 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

- 15 従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素  
20 媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウ



ム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

- 5     なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。  
また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

- 10    アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記 (b-1a) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

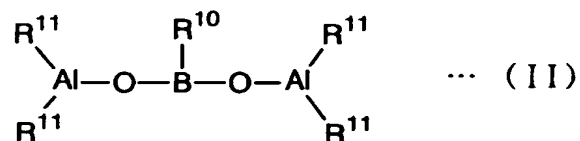
- 15    上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

- 20    アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物（例えば、塩素化物、臭素化物など）などの炭化水素溶媒が挙げられる。

さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

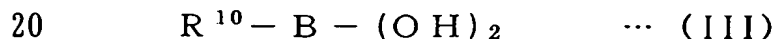
エチレン（共）重合体（A1）の製造に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式（II）で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。



式中、 $\text{R}^{10}$ は炭素原子数が1ないし10の炭化水素基を示す。

$\text{R}^{11}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10の炭化水素基を示す。

前記一般式（II）で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式（III）で表されるアルキルボロン酸と



（式中、 $\text{R}^{10}$ は前記と同じ基を示す。）

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃ないし室温の温度で1分ないし24時間反応させることにより製造できる。

前記一般式 (III) で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、  
n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-  
5 ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,  
5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3, 5-ビス  
(トリフルオロメチル) フェニルボロン酸などが挙げられる。こ  
れらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボ  
ロン酸、3, 5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニ  
ルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合  
10 わせて用いられる。

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記 (b-1a) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

15 これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

上記のような有機アルミニウムオキシ化合物 (b-2) は、1種単独で  
20 または2種以上組み合わせて用いられる。

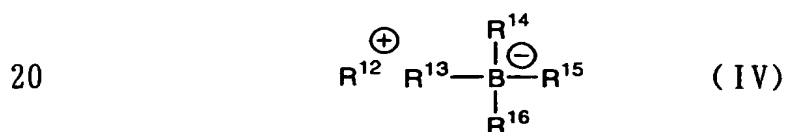
#### (b-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

エチレン (共) 重合体 (A 1) の製造に用いられることのある遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物 (b-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。) は、上記一般式 (I) で表

される遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物であり、  
 このような化合物としては、特開平 1-501950 号公報、特開  
 平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開  
 平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開  
 5 平 3-207704 号公報、USP-5321106 号などに記載  
 されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン  
 化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およ  
 びイソポリ化合物も挙げるすることができる。

具体的には、ルイス酸としては、 $BR_3$ （R は、フッ素、メチル基、  
 10 トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基  
 またはフッ素である。）で示される化合物が挙げられ、例えばトリ  
 フルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニ  
 ル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス  
 （4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフ  
 15 エニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）  
 ボロン、トリス（3,5-ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物としては、例えば下記一般式（IV）で表される化  
 合物が挙げられる。



式中、 $R^{12}$  としては、 $H^+$ 、カルボニウムカチオン、オキシニウム  
 カチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロ  
 ヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカ

チオンなどが挙げられる。

$R^{13}$  ないし  $R^{16}$  は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオン、*N,N*-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの *N,N*-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

$R^{12}$  としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N, N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

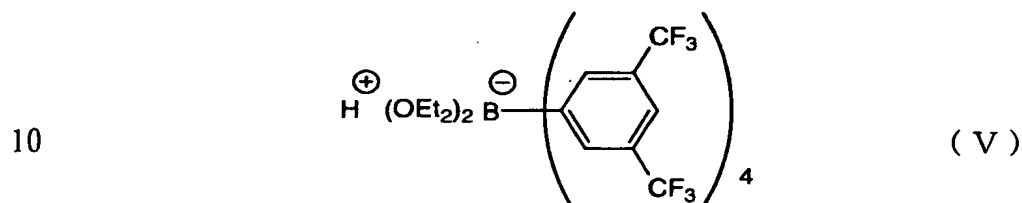
トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリ  
5 エチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアン  
モニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウ  
ムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-  
トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ  
素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニ  
10 ル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェ  
ニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（m, m-ジメチ  
ルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-ト  
リフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウ  
ムテトラ（3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-  
15 ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素などが挙げられる。

N, N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えば N, N-ジ  
メチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N, N-ジエチルアニ  
リニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニ  
リニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

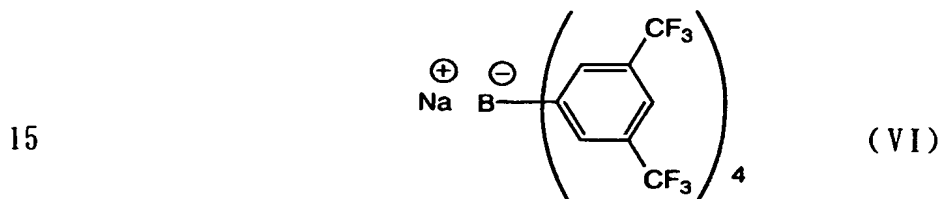
20 ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ（1-プロ  
ピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジ  
シクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げ  
られる。

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラ

キス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式（V）または（VI）で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。



（式中、E t はエチル基を示す。）



ボラン化合物として具体的には、例えば

デカボラン（14）；

ビス（トリ（n-ブチル）アンモニウム）ノナボレート、ビス（トリ（n-ブチル）アンモニウム）デカボレート、ビス（トリ（n-ブチル）アンモニウム）ウンデカボレート、ビス（トリ（n-ブチル）アンモニウム）ドデカボレート、ビス（トリ（n-ブチル）アンモニウム）デカクロロデカボレート、ビス（トリ（n-ブチル）アンモニウム）ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドドデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス (トリ (n-ブチル) アンモニウム) ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (II) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

5      カルボラン化合物として具体的には、例えば

4-カルバノナボラン (14)、1, 3-ジカルバノナボラン (13)、6, 9-ジカルバデカボラン (14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1, 3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1, 3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1, 3-ジメチル-1, 3-ジカルバ  
10      ノナボラン、7, 8-ジカルバウンデカボラン (13)、2, 7-ジカルバウンデカボラン (13)、ウンデカハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2, 7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバウンデカボレート、  
15      トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ブロモ-1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (14)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7-カルバウンデカボレート (13)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7, 8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 2, 9-ジカルバウンデカボレート (12)、  
20      トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデ



カハイドライド-8-エチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ  
(n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7, 9-ジ  
カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカ  
ハイドライド-8-アリル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-  
5 ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,  
8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウン  
デカハイドライド-4, 6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどの  
アニオンの塩；

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1, 3-ジカ  
10 ルバナナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモ  
ニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレー  
ト) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカ  
ハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、  
トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジ  
15 カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル)  
アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボ  
レート) 銅酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウン  
デカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、  
トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7, 8-ジメチ  
20 ル-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチ  
ル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカ  
ルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アン  
モニウムビス (トリブromoオクタハイドライド-7, 8-ジカルバウンデ  
カボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス (トリ (n-ブチル) アン

モニウム) ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス (トリ (n-ブチル) アンモニウム) ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV)、ビス (トリ (n-ブチル) アンモニウム) ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス (トリ (n-ブチル) アンモニウム) ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リントングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リントングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。

上記のような (b-3) イオン化イオン性化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

エチレン (共) 重合体 (A 1) の製造に際し、上記遷移金属化合物 (a 1) を単独で用いてもよく、

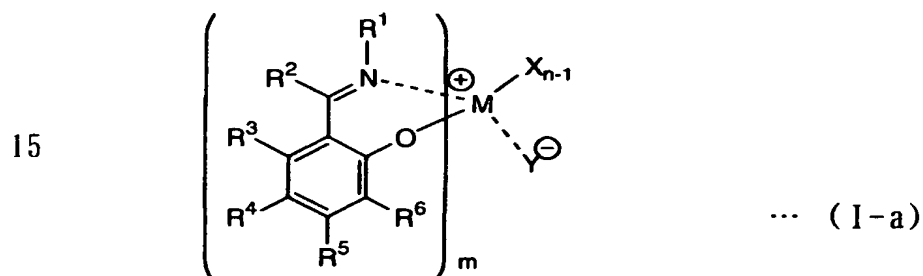
5 遷移金属化合物 (a 1) と、

(b-1) 有機金属化合物

(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(b-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物 (b) とを用いてもよい。

10 遷移金属化合物 (a 1) と成分 (b) とを併用した場合、遷移金属化合物 (a 1) は、重合系内において下記一般式 (I-a) で表される化合物を形成する。



(式中、 $\text{R}^1$  ないし  $\text{R}^6$ 、 $\text{M}$ 、 $m$ 、 $n$  および  $\text{X}$  は、それぞれ上記一般式 (I) 中の、 $\text{R}^1$  ないし  $\text{R}^6$ 、 $\text{M}$ 、 $m$ 、 $n$  および  $\text{X}$  と同義であり、

20  $\text{Y}$  はいわゆる弱配位性のアニオンを示す。)

上記一般式 (I-a) において金属  $\text{M}$  と  $\text{Y}$  の結合は共有結合していてもよく、イオン結合していてもよい。

$\text{Y}$  の例としては、

Chemical Review 誌 88 巻 1405 ページ (1988 年)

Chemical Review 誌 93 巻 927 ページ (1993 年)

WO 98/30612 6 ページに記載の弱配位性アニオンが挙げられ、具体的には



5 (R は、互いに同一でも異なっていてもよく、

酸素原子、窒素原子、リン原子、水素原子、ハロゲン原子もしくはこれらを含む置換基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基、または

10 脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子が置換した基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子を含む

15 置換基が置換した基を示す。)



(R は、互いに同一でも異なっていてもよく、

酸素原子、窒素原子、リン原子、水素原子、ハロゲン原子もしくはこれらを含む置換基、または

20 脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子が置換した基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子を有する置換基が置換した基を示す。)

または  $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_5^-$ 、トリフルオロメタンスルホネート、*p*-トルエンスルホネート等が挙げられる。

オレフィン重合用触媒は、

上記遷移金属化合物 (a 1) (以下「成分 (a 1)」ということがある。)、

必要に応じて、上記 (b-1) 有機金属化合物、(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物および (b-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (b) (以下「成分 (b)」ということがある。)

とともに、さらに必要に応じて下記担体 (c) および／または後述するような有機化合物 (d) を含むことができる。

#### 15      (c) 担体

エチレン (共) 重合体 (A 1) の製造に必要に応じて用いられる (c) 担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

多孔質酸化物として、具体的には  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  など、またはこれらを含む複合物または混合物、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、

$\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$  および／または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とするものが好ましい。

5   なお、上記無機酸化物は、少量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支えない。

10   このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が10ないし3000  $\mu\text{m}$ 、好ましくは20ないし200  $\mu\text{m}$ であって、比表面積が50ないし1000  $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは100ないし700  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が0.3ないし3.0  $\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて100ないし1000℃、好ましくは150ないし700℃で焼成して使用される。

15   無機ハロゲン化物としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$ 等が用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

20   粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオ

ン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、CdCl<sub>2</sub>型、CdI<sub>2</sub>型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20 Å以上の細孔容積が0.1 cc/g以上のものが好ましく、0.3ないし5 cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20ないし $3 \times 10^4$  Åの範囲について測定される。

半径20 Å以上の細孔容積が0.1 cc/gより小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。

化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、いずれも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

- 10 イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入する
- 15 ことをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ などの金属水酸化物
- 20 イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 $SiO_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることも



できる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

有機化合物としては、粒径が10ないし300 $\mu$ mの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2ないし14の $\alpha$ -オレフィンの主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

#### （d）有機化合物成分

エチレン（共）重合体（A1）の製造において（d）有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

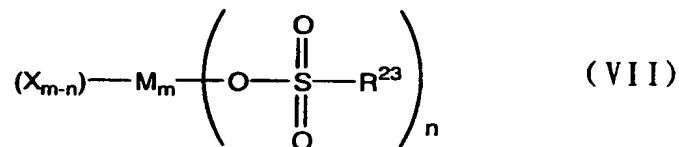
アルコール類およびフェノール性化合物としては、通常  $R^{20}-OH$  で表されるものが使用され、ここで、 $R^{20}$  は炭素原子数 1 ないし 50 の炭化水素基または炭素原子数 1 ないし 50 のハロゲン化炭化水素基を示す。

- 5     アルコール類としては、 $R^{20}$  がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基の  $\alpha, \alpha'$ -位が炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素で置換されたものが好ましい。

- カルボン酸としては、通常  $R^{21}-COOH$  で表されるものが使用される。 $R^{21}$  は炭素原子数 1 ないし 50 の炭化水素基または炭素原子  
10     数 1 ないし 50 のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数 1 ないし 50 のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

リン化合物としては、 $P-O-H$  結合を有するリン酸類、 $P-OR$ 、 $P=O$  結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。

- 15     スルホン酸塩としては、下記一般式 (VII) で表されるものが使用される。



- 20     式中、M は周期表第 1 族ないし第 14 族の元素である。

$R^{23}$  は水素、炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基または炭素原子数 1 ないし 20 のハロゲン化炭化水素基である。

X は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ないし 20 の炭化水素基、炭素原子数が 1 ないし 20 のハロゲン化炭化水素基である。

mは1ないし7の整数であり、nは $1 \leq n \leq 7$ である。

### 重合

エチレン（共）重合体（A1）は、上記のようなオレフィン重合  
触媒を用いて、エチレンを単独重合させるかまたはエチレンと炭素  
5 原子数4ないし20のオレフィンとを共重合させることにより得ら  
れる。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、  
以下のような方法が例示される。

（1）成分（a1）および成分（b）を任意の順序で重合器に添加  
10 する方法。

（2）成分（a1）を担体（c）に担持した触媒成分、成分（b）  
を任意の順序で重合器に添加する方法。

（3）成分（b）を担体（c）に担持した触媒成分、成分（a1）  
を任意の順序で重合器に添加する方法。

15 （4）成分（a1）と成分（b）とを担体（c）に担持した触媒成  
分を重合器に添加する方法。

上記（1）ないし（4）の各方法においては、各触媒成分の少な  
くとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

成分（b）が担持されている上記（3）、（4）の各方法におい  
20 ては、必要に応じて担持されていない成分（b）を、任意の順序で  
添加してもよい。この場合成分（b）は、同一でも異なっても  
よい。

また、上記の担体（c）に成分（a1）および成分（b）が担持  
された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、

予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。この中で懸濁重合が好ましい。

- 5      液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭
- 10      化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

上記のようなオレフィン重合触媒を用いて、（共）重合を行うに際して、成分（a 1）は、反応容積 1 リットル当り、通常  $10^{-12}$  ないし  $10^{-2}$  モル、好ましくは  $10^{-10}$  ないし  $10^{-3}$  モルになるような量で用いられる。

15

必要に応じて用いられる成分（b-1）は、成分（b-1）と、成分（a 1）中の遷移金属原子（M）とのモル比（（b-1）／M）が、通常 0.01 ないし 100,000、好ましくは 0.05 ないし 50,000 となるような量で用いられる。

20

必要に応じて用いられる成分（b-2）は、成分（b-2）中のアルミニウム原子と、成分（a 1）中の遷移金属原子（M）とのモル比（（b-2）／M）が、通常 10 ないし 500,000、好ましくは 20 ないし 100,000 となるような量で用いられる。

必要に応じて用いられる成分 (b-3) は、成分 (B-3) と、成分 (a 1) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比  $((b-3)/M)$  が、通常 1 ないし 10、好ましくは 1 ないし 5 となるような量で用いられる。

必要に応じて用いられる成分 (d) は、成分 (b) が成分 (b-1) の場合には、モル比  $((d)/(b-1))$  が通常 0.01 ないし 10、好ましくは 0.1 ないし 5 となるような量で、成分 (b) が成分 (b-2) の場合には、モル比  $((d)/(b-2))$  が通常 0.001 ないし 2、好ましくは 0.005 ないし 1 となるような量で、成分 (b) が成分 (b-3) の場合には、モル比  $((d)/(b-3))$  が通常 0.01 ないし 10、好ましくは 0.1 ないし 5 となるような量で用いられる。

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いた重合温度は、通常  $-50$  ないし  $+250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $0$  ないし  $200^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは  $60$  ないし  $170^{\circ}\text{C}$  の範囲である。重合圧力は、通常常圧ないし  $100\text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧ないし  $50\text{ kg/cm}^2$  の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能であるが、単段で行うことが好ましい。

得られるエチレン (共) 重合体 (A 1) の分子量は、重合系に水を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分 (b) の違いにより調節することもできる。

#### エチレン (共) 重合体 (A 2)

エチレン (共) 重合体 (A 2) は、エチレンの単独重合体または

エチレンと炭素原子数 4 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。

ここで炭素原子数が 4 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、上記と同様の炭素原子数が 4 ないし 20 の直鎖状または分岐状の  $\alpha$ -オレフィン、上記と同様の炭素原子数が 4 ないし 20 の環状オレフィンが挙げられる。これらのなかでは 1-ブテンまたは 1-ヘキセンであることが好ましい。

このエチレン（共）重合体（A2）は、エチレンから導かれる繰返し単位は、通常 50 ないし 100 重量%、好ましくは 55 ないし 100 重量%、より好ましくは 65 ないし 100 重量%、最も好ましくは 70 ないし 100 重量%の割合で存在し、炭素原子数 4 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位は 0 ないし 50 重量%、好ましくは 0 ないし 45 重量%、より好ましくは 0 ないし 35 重量%、特に好ましくは 0 ないし 30 重量%の割合で存在することが望ましい。

エチレン（共）重合体（A2）は、

(i A2)  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したメチル分岐の数が炭素原子 1,000 個当たり通常 0.1 個未満、好ましくは 0.08 個未満である。このようなエチレン（共）重合体は結晶構造が頑丈なため、機械的強度に優れる。

またエチレン（共）重合体（A2）は、GPC で測定した  $M_w/M_n$  が通常 4.5 以上 60 以下、好ましくは 5.5 ないし 50 の範囲にある。 $M_w/M_n$  が上記の範囲にある重合体は、機械的強度に優れる。

なおエチレン（共）重合体（A2）は、GPCで測定した、 $M_z / M_w$ が、 $M_w / M_n$ を超えないものであることが好ましい態様である。

5 極限粘度が上記のような範囲よりも小さい重合体は、結晶が弱くなるために強度が不十分となり、上記のような範囲よりも大きい重合体は剛性が十分に出ない場合、または成形しにくい場合がある。

エチレン（共）重合体（A2）は、上記要件（iA2）および（iiA2）に加えて、さらに下記要件（iiiA2）ないし（xiiiA2）のうち、少なくとも1つの要件を満たすことが好ましい。

10 （iiiA2）135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.2ないし18dl/g、好ましくは0.5ないし15dl/g、より好ましくは0.8ないし10dl/g、さらに好ましくは1.0ないし8dl/g、最も好ましくは1.7ないし7.5dl/gの範囲である。

15 （ivA2）135℃、デカリン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ （dl/g））と、190℃、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート（MFR（g/10分））とが

$$MFR < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

$$\text{好ましくは } [\eta] > 1.95 \times MFR^{-0.192}$$

で示される関係を満たし、

20  $MFR \geq 1$  のとき:  $[\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$

$$\text{好ましくは } [\eta] > 1.95 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たす。

極限粘度とMFRとが上記のような関係を満たすエチレン（共）重合体は、例えば、成形体の機械的強度が優れるなどの特徴を有す

る。

(v<sub>A2</sub>) 昇温溶出分別試験において、105℃以上で溶出する成分中の、GPC-IRで測定したポリエチレン換算分子量が50万以上の成分が通常5%以下、好ましくは3%以下である。このようなエチレン(共)重合体は、長鎖分岐が少なく機械的強度に優れている。

(vi<sub>A2</sub>) コモノマー含量が1.5モル%以上のとき、昇温溶出分別試験において105℃以上で溶出する成分が通常5重量%以下、好ましくは4%以下であり、コモノマー含量が1.5モル%未満、好ましくは0.4モル%以上1.5モル%未満のとき、昇温溶出分別試験において106℃以上で溶出する成分が通常8重量%以下、好ましくは7重量%以下である。

上記のような要件を満たすエチレン(共)重合体は、エチレン単独重合体成分が少なく、機械的強度に優れる。

(vii<sub>A2</sub>) 130℃パラキシレンに溶解させた後、75℃まで冷却した際に溶解している成分を貧溶媒に析出させ、GPC-IRにより測定したポリエチレン換算の分子量が10,000以上の成分が通常30%以下、好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下である。コモノマー含量が0.8ないし3.0モル%であるとき上記要件を満たすことが特に好ましい。上記のような要件を満たすエチレン(共)重合体は、コモノマーが多い成分が少なく、機械的強度に優れる。

(viii<sub>A2</sub>) 130℃パラキシレンに溶解させた後、75℃まで冷却した際に溶解している成分を貧溶媒に析出させた成分がエチレン(共)重合体(A2)全体の通常15%以下、好ましくは12%以



下である。上記要件は、エチレン（共）重合体（A2）のコモノマー含量が0.8ないし3.0モル％であるときに満たすことが特に好ましい。

上記のような要件を満たすエチレン（共）重合体（A2）は、  
5 コモノマーが多い成分や、分子量が極端に低い成分が少なく、機械的強度に優れる。

（ $iX_{A2}$ ）130℃パラキシレンに溶解させた後、75℃まで冷却した際に溶解している成分を貧溶媒に析出させた成分の、GPC-IRにより測定したポリエチレン換算の分子量が10,000以上の成分  
10 がエチレン（共）重合体全体の通常5％以下、好ましくは3％以下である。上記要件は、コモノマー含量が0.8ないし3.0モル％であるときに満たすことが特に好ましい。

上記のような要件を満たすエチレン（共）重合体は、コモノマーが多い成分が少なく、機械的強度に優れる。

15 （ $X_{A2}$ ）23℃におけるデカン可溶分（W（重量％））と密度（ $d$ （g/cm<sup>3</sup>））とが、

$MFR \leq 10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  のとき：

$$W < 80 \times \exp(-100 \times (d - 0.88)) + 0.1$$

好ましくは

20  $W < 60 \times \exp(-100 \times (d - 0.88)) + 0.1$

$MFR > 10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  のとき：

$$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

で示される関係を満たす。

上記のような要件を満たすエチレン（共）重合体は、機械的強度

に優れ、べたつきが少ない。

(xiA<sub>2</sub>) <sup>13</sup>C-NMRで測定したヘキシル以上の長さの分岐の数が炭素原子1,000個当たり通常0.1個未満、好ましくは0.03個未満である。

- 5 長鎖分岐を有するとヘキシル以上の分岐として検出されるが、長鎖分岐があると機械的強度は低下する。従って、上記の要件を満たすエチレン（共）重合体は機械的強度に優れる。

- (xiiA<sub>2</sub>) GPCにより測定した分子量分布曲線を、分布が等しい2つの対数正規分布曲線に分配したとき、分配された対数正規分布から計算した重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）との比（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）が通常3ないし8、好ましくは3.5ないし7の範囲にある。
- 10

- (xiiiA<sub>2</sub>) 昇温溶出分別試験において、109℃以上で溶出する成分があり、かつ該成分の135℃、デカリン中で測定した極限粘度（[η]（dl/g））と、密度（d（g/cm<sup>3</sup>））とが、
- 15

$$d \geq 0.0003 \times [\eta]^2 - 0.0121 \times [\eta] + 0.9874$$

好ましくは

$$d \geq 0.0010 \times [\eta]^2 - 0.0145 \times [\eta] + 0.9900$$

で示される関係を満たす。

- 20 上記109℃以上で溶出する成分は、135℃、デカリン中で測定した極限粘度が0.3ないし1.5 dl/gの範囲にあることが好ましい。

また上記109℃以上で溶出する成分量は、1ないし90重量%、好ましくは1ないし75重量%の範囲にあることが好ましい。

上記のような要件を満たすエチレン（共）重合体（A2）には、例えば下記エチレン（共）重合体（A2-1）と、下記エチレン（共）重合体（A2-2）とからなり、上記エチレン（共）重合体（A2-1）を10ないし90重量部、好ましくは25ないし75重量部、上記エチレン（共）重合体（A2-2）を10ないし90重量部、好ましくは25ないし75重量部（但し、 $(A2-1) + (A2-2) = 100$ 重量部）の量で含有するものがある。

エチレン（共）重合体（A2-1）は、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとしては上記と同様の炭素原子数が4ないし20の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン、上記と同様の炭素原子数が4ないし20の環状オレフィンが挙げられ、1-ブテンまたは1-ヘキセンが好ましい。

このエチレン（共）重合体（A2-1）は、エチレンから導かれる繰返し単位は、通常50ないし100重量%、好ましくは55ないし100重量%、より好ましくは65ないし100重量%、最も好ましくは70ないし100重量%の割合で存在し、 $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位は0ないし50重量%、好ましくは0ないし45重量%、より好ましくは0ないし35重量%、特に好ましくは0ないし30重量%の割合で存在することが望ましい。

エチレン（共）重合体（A2-1）は、上記要件に加えて、下記要件（i<sub>A2-1</sub>）ないし（iii<sub>A2-1</sub>）の要件、好ましくは（i<sub>A2-1</sub>）ないし（i<sub>A2-1</sub>）の要件を満たしている。

（i<sub>A2-1</sub>） 135℃、デカリン中で測定した極限粘度（ $[\eta]_{A2-1}$ ）

1) が通常 0.3 ないし 2.5 dl / g、好ましくは 0.4 ないし 1.5 dl / g の範囲にある。

(ii<sub>A2-1</sub>) <sup>13</sup>C-NMR で測定したメチル分岐が炭素原子 1,000 個当たり通常 0.1 個未満、好ましくは 0.08 未満である。

5 (iii<sub>A2-1</sub>) GPC で測定した Mw / Mn が 3 ないし 8、好ましくは 3.5 ないし 7 の範囲にある。

(iv<sub>A2-1</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]_{A2-1}$  (dl / g)) と 190℃、2.16 kg 荷重下で測定したメルトフローレート (MFR (g / 10 分)) とが

10  $MFR < 1$  のとき:  $[\eta]_{A2-1} > 1.85 \times MFR^{-0.192}$

好ましくは  $[\eta]_{A2-1} > 1.95 \times MFR^{-0.192}$

で示される関係を満たし、

$MFR \geq 1$  のとき:  $[\eta]_{A2-1} > 1.85 \times MFR^{-0.213}$

好ましくは  $[\eta]_{A2-1} > 1.95 \times MFR^{-0.213}$

15 で示される関係を満たす。

エチレン (共) 重合体 (A2-1) は、上記要件に加えてさらに下記要件を満たすことが好ましい。

135℃、デカリン中で測定した極限粘度が 0.3 ないし 1.5 dl / g、好ましくは 0.4 ないし 1.0 dl / g、より好ましくは 0.5 ないし 0.9 dl / g のとき、該極限粘度 ( $[\eta]$  (dl / g)) と、  
20 密度 ( $d$  (g / cm<sup>3</sup>)) とが、

$$d \geq 0.0003 \times [\eta]^2 - 0.0121 \times [\eta] + 0.9874$$

好ましくは

$$d \geq 0.0010 \times [\eta]^2 - 0.0145 \times [\eta] + 0.9900$$

で示される関係を満たす。

エチレン（共）重合体（A2-1）の極限粘度と密度とが上記のような関係を満たすとエチレン（共）重合体は、特に剛性に優れる。

エチレン（共）重合体（A2-2）は、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数 4 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。炭素原子数 4 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては上記と同様の炭素原子数が 4 ないし 20 の直鎖状または分岐状の  $\alpha$ -オレフィン、上記と同様の炭素原子数が 4 ないし 20 の環状オレフィンが挙げられ、1-ブテンまたは 1-ヘキセンが好ましい。

このエチレン（共）重合体（A2-2）は、エチレンから導かれる繰返し単位は、通常 50 ないし 100 重量%、好ましくは 55 ないし 100 重量%、より好ましくは 65 ないし 100 重量%、最も好ましくは 70 ないし 100 重量%の割合で存在し、 $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位は 0 ないし 50 重量%、好ましくは 0 ないし 45 重量%、より好ましくは 0 ないし 35 重量%、特に好ましくは 0 ないし 30 重量%の割合で存在することが望ましい。

エチレン（共）重合体（A2-2）は、上記要件に加えて、さらに下記要件（i<sub>A2-2</sub>）および（ii<sub>A2-2</sub>）の要件、好ましくは（i<sub>A2-2</sub>）ないし（iii<sub>A2-2</sub>）の要件、より好ましくは（i<sub>A2-2</sub>）ないし（iv<sub>A2-2</sub>）の要件を満たしている。

（i<sub>A2-2</sub>）135℃、デカリン中で測定した極限粘度（ $[\eta]_{A2-2}$ ）が通常 2.0 ないし 20 dl/g、好ましくは 2.5 ないし 10 dl/g の範囲にある。

（ii<sub>A2-2</sub>）<sup>13</sup>C-NMR で測定したメチル分岐が炭素原子 1.000

個当たり通常 0.1 個未満、好ましくは 0.08 未満である。

(iii<sub>A2-2</sub>) GPC で測定した  $M_w / M_n$  が通常 3 ないし 8、好ましくは 3.5 ないし 7 の範囲にある。

(iv<sub>A2-2</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]_{A-2}$  (dl/g)) と 190℃、2.16 kg 荷重下で測定したメルトフローレート (MFR (g/10 分)) とが

$$MFR < 1 \text{ のとき: } [\eta]_{A2-2} > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

$$\text{好ましくは } [\eta]_{A2-2} > 1.95 \times MFR^{-0.192}$$

で示される関係を満たし、

$$10 \quad MFR \geq 1 \text{ のとき: } [\eta]_{A2-2} > 1.85 \times MFR^{-0.213}$$

$$\text{好ましくは } [\eta]_{A2-2} > 1.95 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たす。

なお、上記エチレン (共) 重合体 (A2-1) の極限粘度 ( $[\eta]_{A2-1}$ ) と上記エチレン (共) 重合体 (A2-2) の極限粘度 ( $[\eta]_{A2-2}$ )

15 とが  $[\eta]_{A2-1} < [\eta]_{A2-2}$  の関係を満たす。

上記各物性の測定方法については後述する。

#### エチレン (共) 重合体 (A2) の製造方法

上記のようなエチレン (共) 重合体 (A2) は、例えば上述のエチレン (共) 重合体 (A1) の製造に用いられるオレフィン重合触媒と同様の触媒の存在下に、エチレンを単独重合させるかまたはエチレンと炭素原子数 4 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることによって得ることができる。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分 (a 1) および成分 (b) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分 (a 1) を担体 (c) に担持した触媒成分、成分 (b) を任意の順序で重合器に添加する方法。

5 (3) 成分 (b) を担体 (c) に担持した触媒成分、成分 (a 1) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(4) 成分 (a 1) と成分 (b) とを担体 (c) に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

10 上記 (1) ないし (4) の各方法においては、各触媒成分の少なくとも 2 つ以上は予め接触されていてもよい。

成分 (b) が担持されている上記 (3) (4) の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分 (b) を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分 (b) は、同一でも異なってもよい。

15 また、上記の担体 (c) に成分 (a 1) および成分 (b) が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

20 重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施でき、特に懸濁重合が好ましい。

液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、上記エチレン (共) 重合体 (A 1) の製造に用いられる不活性化炭化水素媒体と同様のものを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

上記のようなオレフィン重合触媒を用いて、(共)重合を行うに際して、成分(a 1)は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-12}$ ないし $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10}$ ないし $10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。

- 5 必要に応じて用いられる成分(b-1)は、成分(b-1)と、成分(a 1)中の遷移金属原子(M)とのモル比((b-1)/M)が、通常0.01ないし100,000、好ましくは0.05ないし50,000となるような量で用いられる。

- 10 必要に応じて用いられる成分(b-2)は、成分(b-2)中のアルミニウム原子と、成分(a 1)中の遷移金属原子(M)とのモル比((b-2)/M)が、通常10ないし500,000、好ましくは20ないし100,000となるような量で用いられる。

- 15 必要に応じて用いられる成分(b-3)は、成分(b-3)と、成分(a 1)中の遷移金属原子(M)とのモル比((b-3)/M)が、通常1ないし10、好ましくは1ないし5となるような量で用いられる。

- 必要に応じて用いられる成分(d)は、成分(b)が成分(b-1)の場合には、モル比((d)/(b-1))が通常0.01ないし10、好ましくは0.1ないし5となるような量で、成分(b)が成分(b-2)の場合には、モル比((d)/(b-2))が通常0.001ないし2、好ましくは0.005ないし1となるような量で、成分(b)が成分(b-3)の場合には、モル比((d)/(b-3))が通常0.01ないし10、好ましくは0.1ないし5となるような量で用いられる。
- 20

また、このようなオレフィン重合触媒を用いた重合温度は、通常-50ないし+250℃、好ましくは0ないし200℃、特に好ま



しくは60ないし170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧ないし100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧ないし50kg/cm<sup>2</sup>の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる  
5 2段以上に分けて行うことも可能であり、2段以上の多段で行うことが好ましい。

エチレン（共）重合体（A2）を例えば2段で製造する場合、前段で極限粘度が0.3ないし2.5dl/gのエチレン（共）重合体を製造し、後段で極限粘度が2.0ないし20dl/gのエチレン  
10 （共）重合体を製造する。

得られるエチレン（共）重合体（A2）の分子量は、重合系に水を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分（b）の違いにより調節することもできる。

15 エチレン（共）重合体（A2）が、エチレン（共）重合体（A2-1）とエチレン（共）重合体（A2-2）とからなる場合、例えば、1個の重合器を用い重合を反応条件の異なる2段以上に分けて、エチレン（共）重合体（A2-1）およびエチレン（共）重合体（A2-2）を重合することにより製造することができる。具体的には、二段重合プロセスにより、前段でエチレン（共）重合体（A2-1）を重合し、後段でエチレン（共）重合体（A2-2）を重合するか、または前段でエチレン（共）重合体（A2-2）を重合し、後段でエチレン（共）重合体（A2-1）を重合することにより製造することができる。  
20

また、複数の重合器を用い、一方の重合器でエチレン（共）重合

体 (A2-1) を重合し、次に他方の重合器で前記エチレン (共) 重合体 (A2-1) の存在下にエチレン (共) 重合体 (A2-2) を重合するか、または一方の重合器でエチレン (共) 重合体 (A2-2) を重合し、次に他方の重合器で前記エチレン (共) 重合体 (A2-2) の存在下でエチレン (共) 重合体 (A2-1) を重合することにより製造することもできる。

上記のエチレン (共) 重合体 (A2-1) とエチレン (共) 重合体 (A2-2) とからなるエチレン (共) 重合体 (A 2) の製造方法における重合条件は、上記エチレン (共) 重合体の製造条件の範囲内である。

10 エチレン (共) 重合体 (A2-1) とエチレン (共) 重合体 (A2-2) とからなるエチレン (共) 重合体 (A 2) は、下記のような方法で製造することもできる。

(1) エチレン (共) 重合体 (A2-1)、エチレン (共) 重合体 (A2-2)、および所望により添加される他の成分を、押出機、ニーダー等を用いて機械的にブレンドする方法。

(2) エチレン (共) 重合体 (A2-1)、エチレン (共) 重合体 (A2-2)、および所望により添加される他の成分を適当な良溶媒 (例えば; ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の炭化水素溶媒) に溶解し、次いで溶媒を除去する方法。

(3) エチレン (共) 重合体 (A2-1)、エチレン (共) 重合体 (A2-2)、および所望により添加される他の成分を適当な良溶媒にそれぞれ別個に溶解した溶液を調製した後混合し、次いで溶媒を除去する方法。

(4) 上記 (1) ないし (3) の方法を組み合わせて行う方法。

エチレン (共) 重合体 (A 3)

エチレン (共) 重合体 (A 3) は、エチレンの単独重合体または  
エチレンと炭素原子数が 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとのランダム  
5 共重合体である。

ここで炭素原子数が 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、プロ  
ピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、  
4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセ  
ン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセ  
10 ン、1-エイコセンなどの炭素原子数が 3 ないし 20 の直鎖状または  
分岐状の  $\alpha$ -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボ  
ルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチ  
ル 1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンな  
どの炭素原子数が 3 ないし 20 の環状オレフィンが挙げられる。

15 エチレン (共) 重合体 (A 3) は、エチレンの単独重合体または  
エチレンと炭素原子数 4 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体で  
あることが好ましい。

エチレン (共) 重合体 (A 3) は、極限粘度が通常 1.0 dl/g  
以上、好ましくは 2.0 ないし 40.0 dl/g であり、GPC によ  
20 り求めた  $M_w/M_n$  の値が通常 5.5 以上、好ましくは 20.0 ない  
し 100.0 の範囲にあることが望ましい。

またエチレン (共) 重合体 (A 3) は、エチレンから導かれる繰  
返し単位は、通常 50 ないし 100 重量%、好ましくは 55 ないし  
100 重量%、より好ましくは 65 ないし 100 重量%、最も好ま

しくは70ないし100重量%の割合で存在し、炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位は0ないし50重量%、好ましくは0ないし45重量%、より好ましくは0ないし35重量%、特に好ましくは0ないし30重量%の割合で存在することが望ましい。

エチレン（共）重合体（A3）は、

(i<sub>A3</sub>) 190℃におけるメルトテンション（MT（g））と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比（SR）とが

$$\log (MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$$

10 好ましくは

$$\log (MT) > 13.3 - 7.15 \times SR$$

で示される関係を満たす。

MTとSRとが上記のような関係を満たすエチレン（共）重合体は、例えば、インフレーション成形時のバブル安定性に優れるなどの特徴を有する。

またエチレン（共）重合体（A3）は、

(ii<sub>A3</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ （dl/g））と、190℃、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート（MFR（g/10分））とが

20  $MFR < 1$  のとき： $[\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$

好ましくは  $[\eta] > 1.95 \times MFR^{-0.192}$

で示される関係を満たし、

$MFR \geq 1$  のとき： $[\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$

好ましくは  $[\eta] > 1.95 \times MFR^{-0.213}$

で示される関係を満たす。

極限粘度とMFRとが上記のような関係を満たすエチレン（共）重合体は、例えば、成形体の機械的強度などに優れるなどの特徴を有する。

- 5 エチレン（共）重合体（A3）は、上記要件（i<sub>A3</sub>）および（ii<sub>A3</sub>）に加えて、さらに下記要件（iii<sub>A3</sub>）ないし（vii<sub>A3</sub>）のうち、少なくとも1つの要件を満たすことが好ましい。

（iii<sub>A3</sub>）GPCで測定した重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と、19.0℃で押出したストランド径より求めたスウェル比（SR）とが

$$10 \quad SR > 4.55 - 0.56 \times \log(M_w)$$

好ましくは

$$SR > 4.60 - 0.56 \times \log(M_w)$$

で示される関係を満たす。

- M<sub>w</sub>とSRとが上記のような上記のような関係を満たす重合体は、  
15 例えば、ブロー成形性やブロー成形体のウエルド強度に優れるなどの特徴を有する。

（iv<sub>A3</sub>）GPCで測定した数平均分子量（M<sub>n</sub>）と、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と、Z平均分子量（M<sub>z</sub>）とが、

$$M_z / M_w \geq 7 / (1 - 5.5 / (M_w / M_n))$$

- 20 で示される関係を満たし、かつ

$$M_w / M_n > 5.5$$

で示される関係を満たす。

特に好ましくは下記要件（iv<sub>A3</sub>'）を満たす。

（iv<sub>A3</sub>'）GPCで測定した数平均分子量（M<sub>n</sub>）と、重量平均分子

量 ( $M_w$ ) と、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) とが、

$$M_z / M_w \geq 5 / (0.7 - 6.45 / ((M_w / M_n) + 3))$$

で示される関係を満たし、かつ

$$M_w / M_n > 6.3$$

5 で示される関係を満たす。

数平均分子量 ( $M_n$ ) と、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) とが上記のような関係を満たすエチレン (共) 重合体は、例えば、ブロー成形性やインフレーションフィルム成形性に優れるなどの特徴を有する。

10 ( $v_{A3}$ ) 数平均分子量と同じ分子量を有する 1 分子鎖あたりに換算した分子末端ビニル量が 0.50 個以上、好ましくは 0.60 個以上である。

なお分子末端ビニル量は、通常 1.0 以下である。

分子末端ビニル量が上記範囲にあると、エチレン (共) 重合体は、  
15 変性がし易く、他の樹脂との接着性に優れる。また分子末端ビニル量が上記範囲にあるエチレン (共) 重合体を含む組成物は、他の樹脂との接着性に優れる傾向がある。

( $v_{iA3}$ )  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したメチル分岐の数が炭素原子 1,000 個あたり 0.1 個未満である。

20 このような要件を満たすエチレン (共) 重合体は、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数 4 から 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。

このようなエチレン (共) 重合体は結晶構造が頑丈なため、機械的強度に優れる。

(viiA<sub>3</sub>) GPCで測定した数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ )、Z平均分子量 ( $M_z$ ) とが、

$$M_z / M_w \geq 4 / (0.5 - 4.50 / ((M_w / M_n) - 0.2))$$

好ましくは

5 
$$M_z / M_w \geq 4.2 / (0.5 - 4.50 / ((M_w / M_n) - 0.2))$$

で示される関係を満たし、かつ

$$M_w / M_n > 9.2$$

好ましくは

$$M_w / M_n > 12.0$$

10 で示される関係を満たす。

なお、GPCで測定した  $M_z / M_w$  が、 $M_w / M_n$  を超えないものであることが好ましい態様である。

$M_n$ 、 $M_w$  および  $M_z$  が上記のような上記のような関係を満たす重合体は、例えば、ブロー成形性やインフレーションフィルム成形  
15 性に優れるなどの特徴を有する。

エチレン (共) 重合体 (A3) を用いて成形体を成形すると、繊維等が核となっているフィッシュアイを除くと、フィッシュアイの発生がほとんどない。例えば、キャピラリーレオメーターを用いて幅 3.5 cm、厚さ 50  $\mu$ m のフィルムを成形し、このフィルムの幅  
20 3.0 cm、長さ 20 cm の範囲を目視で観察したときに、フィッシュアイ (繊維等が核となっているフィッシュアイを除く) の数が 20 個以下であるか、好ましくはフィッシュアイが実質的に存在ない。

上記各物性の測定方法については後述する。

エチレン (共) 重合体 (A3) の製造方法

上記のようなエチレン（共）重合体（A3）は、例えば下記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、エチレンを単独重合させるかまたはエチレンと炭素原子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることにより製造することができる。

- 5 本発明に係るエチレン（共）重合体（A3）の製造に用いられるオレフィン重合触媒は、

（a2）下記一般式（VII）ないし（IX）のいずれかで表される遷移金属化合物と、

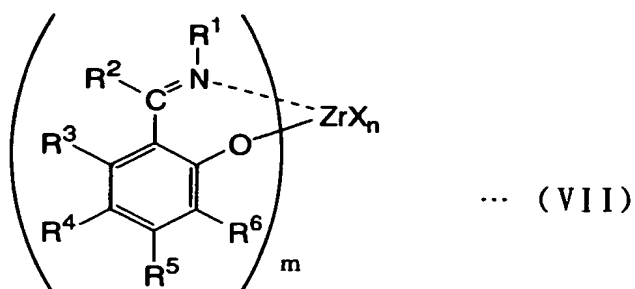
（b-2）有機アルミニウムオキシ化合物と

- 10 からなる。

以下このようなオレフィン重合触媒を形成する各触媒成分について説明する。

#### （a2）遷移金属化合物

- 15 遷移金属化合物（a2）は、下記一般式（VII）ないし（IX）のいずれかで表される。



20

（なお、N……Zrは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。下記一般式（VIII）および（IX）において同じ。）



mは、1ないし2の整数を示し、好ましくは2である。

R<sup>1</sup>は芳香族炭化水素基を示し、具体的にはフェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数が6ないし30、好ましくは6ないし20  
5のアリール基；トリル、iso-プロピルフェニル、tert-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-tert-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

R<sup>2</sup>ないしR<sup>5</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1ないし30、  
10好ましくは1ないし20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2ないし30、好ましくは2ないし20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が2ないし30、好ましくは2  
15ないし20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3ないし30、好ましくは3ないし20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル  
20などの炭素原子数5ないし30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数が6ないし30、好ましくは6ないし20のアリール基；トリル、iso-プロピルフェニル、tert-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-tert-ブチルフェニルなどのアル

キル置換アリール基などの炭素原子数 1 ないし 30 の炭化水素基が挙げられる。また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、他の炭化水素基で置換されている炭化水素基としては、例えば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

$R^6$  は炭素原子数 1 ないし 4 の炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。

また  $R^1$  ないし  $R^6$  は、互いに同一でも異なってもよく、これらのうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環または芳香環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

$m$  が 2 の場合には、 $R^1$  ないし  $R^6$  で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよく、また、 $m$  が 2 の場合には  $R^1$  同士、 $R^2$  同士、 $R^3$  同士、 $R^4$  同士、 $R^5$  同士、 $R^6$  同士は、互いに同一でも異なってもよい。

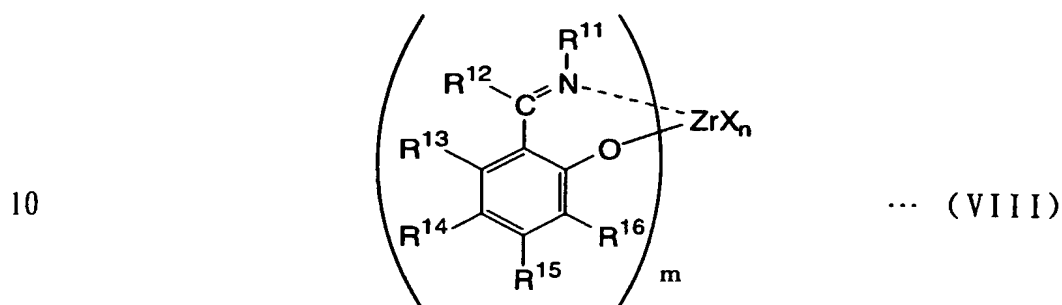
$n$  は、 $Zr$  (ジルコニウム) の価数を満たす数であり、具体的には 2 ないし 4 の整数であり、好ましくは 2 である。

$X$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基などを示す。なお、 $n$  が 2 以上の場合には、 $X$  同士は互いに同一であっても異なってもよく、また  $X$  同士は互いに結合して環を形成してもよい。炭化水素基としては、前記  $R^2$  ないし  $R^5$  で例示したものと同様のものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

このような一般式 (VII) で表される遷移金属化合物を用い、後述

する条件で重合すると、通常上記要件 (i<sub>A3</sub>) ないし (iii<sub>A3</sub>)、好ましくは上記要件 (i<sub>A3</sub>) ないし (iii<sub>A3</sub>)、および上記要件 (iv<sub>A3</sub>) ないし (vi<sub>A3</sub>) の少なくとも1つを満たすエチレン (共) 重合体を得られる。

- 5 次に、一般式 (VIII) で表される遷移金属化合物 (a 2) について説明する。



mは、1ないし2の整数を示し、好ましくは2である。

- 15 R<sup>11</sup> ないし R<sup>15</sup> は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭化水素基を示し、炭化水素基としては、前記 R<sup>2</sup> ないし R<sup>5</sup> で例示したものと同様のものが挙げられる。

- また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、他の炭化水素基で置換されている炭化水素基としては、例えば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。
- 20

R<sup>14</sup> は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどから選ばれる炭素原子数が1ないし8のアルキル基であること好ましく、特にメチル基が好ましい。

$R^{16}$  は、炭素原子数 5 ないし 30 の炭化水素基を示し、具体的には、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチルなどの炭素原子数が 5 ないし 30、好ましくは 5 ないし 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が 5 ないし 30、好ましくは 5 ないし 20 の脂環骨格を有する炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、トリフェニリル、フルオレニル、アントリル、フェナントリルなどの炭素原子数が 6 ないし 30、好ましくは 6 ないし 20 のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が 1 ないし 30、好ましくは 1 ないし 20 のアルキル基、炭素原子数が 6 ないし 30、好ましくは 6 ないし 20 のアリール基などの置換基がさらに置換した基など（クミル基など）が挙げられる。

$R^{16}$  としては、シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が 5 ないし 30 の脂環骨格を有する炭化水素基が好ましく、5 ないし 20 の脂環骨格を有する炭化水素基がより好ましく、特にアダマンチル基が好ましい。

また  $R^{11}$  ないし  $R^{16}$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、これらのうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環または芳香環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

$m$  が 2 の場合には、 $R^{11}$  ないし  $R^{16}$  で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよく、また、 $m$  が 2 の場合には  $R^{11}$  同士、 $R^{12}$  同士、 $R^{13}$  同士、 $R^{14}$  同士、 $R^{15}$  同士、 $R^{16}$  同士は、互いに同一でも異なっていてもよい。

~~nは、Zrの価数を満たす数であり、具体的には2ないし4の整数であり、好ましくは2である。~~

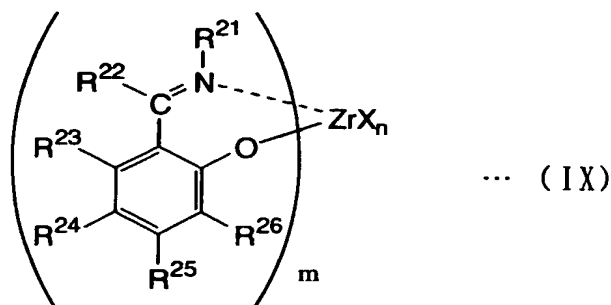
Xは、上記一般式(VII)中のXと同義である。

上記一般式(VIII)で表される遷移金属化合物としては、mが2  
5 であり、R<sup>16</sup>が炭素原子数5ないし30の脂環骨格を有する炭化水  
素基である化合物が好ましく、これらのなかでもR<sup>14</sup>がメチル基で  
あり、R<sup>16</sup>がアダマンチル基である化合物が特に好ましい。

このような一般式(VIII)で表される遷移金属化合物を用いると、  
通常上記要件(i<sub>A3</sub>)ないし(iii<sub>A3</sub>)、好ましくは上記要件(i<sub>A</sub>  
10 3)ないし(iii<sub>A3</sub>)、および上記要件(iv<sub>A3</sub>)ないし(vi<sub>A3</sub>)の少な  
くとも1つを満たすエチレン(共)重合体が得られる。

次に、一般式(IX)で表される遷移金属化合物(a2)について  
説明する。

15



20 mは、1ないし2の整数を示し、好ましくは2である。

R<sup>21</sup>は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基を示し、フェニル、  
ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナント  
リル、アントリルなどの炭素原子数が6ないし30、好ましくは6  
ないし20の芳香族炭化水素基であることが望ましい。

R<sup>21</sup> が有してもよい置換基としては特に制限はないが、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ハロゲン含有基、酸素含有基を有する炭化水素基、窒素含有基を有する炭化水素基またはハロゲン含有基を有する炭化水素基が挙げられる。

- 5     ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基としては、前記 R<sup>2</sup> ないし R<sup>5</sup> で例示したものと同様のものが挙げられる。上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、ハロゲンで置換された炭化水素基としては、例えばトリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数 1 ないし 30、好ましくは 1 ないし 20 のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、他の炭化水素基で置換されている炭化水素基としては、例えば、  
15     ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

炭化水素基としては、これらのうち特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数 1 ないし 30、  
20     好ましくは 1 ないし 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数 6 ないし 30、好ましくは 6 ないし 20 のアリール基；これらのアリール基に炭素原子数 1 ないし 30、好ましくは 1 ないし 20 のアルキル基、炭素原子数 6 ないし 30、

好ましくは6ないし20のアリール基などの置換基が1ないし5個置換した置換アリール基などが好ましい。

酸素含有基、窒素含有基、ハロゲン含有基の例としてはアルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、エステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基などが挙げられる。

アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。

10   アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

アシル基として具体的には、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。

15   エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。

アミド基として具体的には、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが挙げられる。

20   イミド基として具体的には、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙げられる。

アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。

イミノ基として具体的には、メチルイミノ、エチルイミノ、プロ

ピルイミノ、プチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。

酸素含有基を有する炭化水素基としては、上記炭化水素基に上記酸素含有基が置換した基が挙げられ、窒素含有基を有する炭化水素基としては、上記炭化水素基に上記窒素含有基が置換した基が挙げられ、ハロゲン含有基を有する炭化水素基としては、上記炭化水素基に上記ハロゲン化炭化水素基が置換した基が挙げられる。

$R^{22}$  ないし  $R^{25}$  は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ハロゲン含有基、酸素含有基を有する炭化水素基、窒素含有基を有する炭化水素基またはハロゲン含有基を有する炭化水素基を示す。

ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ハロゲン含有基、酸素含有基を有する炭化水素基、窒素含有基を有する炭化水素基またはハロゲン含有基を有する炭化水素基としては、 $R^{21}$  が有してもよい置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。

なお上記一般式 (IX) で表される遷移金属化合物において、 $R^{21}$  の有する置換基および  $R^{22}$  ないし  $R^{25}$  で示される基のうちの一つ以上がハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、ハロゲン含有基、酸素含有基を有する炭化水素基、窒素含有基を有する炭化水素基またはハロゲン含有基を有する炭化水素基である。

$R^{21}$  の有する置換基および  $R^{22}$  ないし  $R^{25}$  のうちの一つ以上は、アリーロキシ基、アミノ基、イミノ基、シアノ基またはニトロ基から選ばれる置換基であるか、これらの置換基を含有する炭化水素基であることが好ましい。

また  $R^{21}$  の有する置換基および  $R^{22}$  ないし  $R^{25}$  のうちの一つがア



ルコキシ基であり、残りのうち一つ以上がアルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基およびこれらの置換基を有する炭化水素基から選ばれる置換基であることも好ましい。

- 5 特に好ましくは  $R^{21}$  の有する置換基および  $R^{22}$  ないし  $R^{25}$  のうちの一つ以上がアリーロキシ基、アミノ基から選ばれる置換基である。

- $R^{26}$  は炭化水素基である。 $R^{26}$  として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が 1 ないし 30、好ましくは 1 ないし 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3 ないし 30、好ましくは 3 ないし 20 の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、トリフェニリルなどの炭素原子数が 6 ないし 30、好ましくは 6 ないし 20 のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が 1 ないし 30、好ましくは 1 ないし 20 のアルキル基または炭素原子数が 6 ないし 30、好ましくは 6 ないし 20 のアリール基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。

- 20  $R^{21}$  ないし  $R^{26}$  は、互いに同一でも異なってもよく、これらのうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などのヘテロ原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

mが2の場合には、 $R^{21}$  ないし  $R^{26}$  で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく、また、mが2の場合には $R^{21}$  同士、 $R^{22}$  同士、 $R^{23}$  同士、 $R^{24}$  同士、 $R^{25}$  同士、 $R^{26}$  同士は、互いに同一でも異なってもよい。

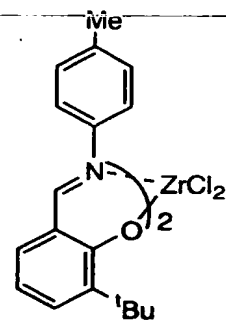
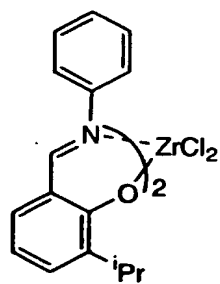
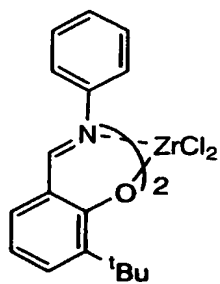
- 5      nは、Zrの価数を満たす数であり、具体的には2ないし4の整数であり、好ましくは2である。

Xは、上記一般式(VII)中のXと同義である。

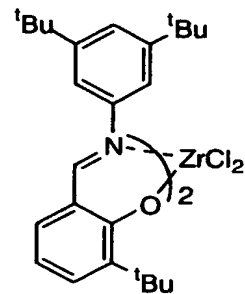
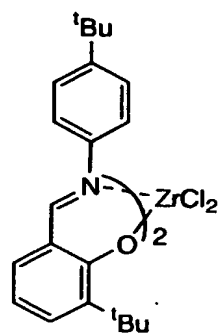
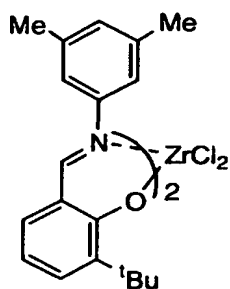
- このような一般式(IX)で表される遷移金属化合物を用いると、通常上記要件( $i_{A3}$ )ないし( $iv_{A3}$ )、好ましくは上記要件( $i_{A3}$ )  
10      ないし( $iv_{A3}$ )、および上記要件( $v_{A3}$ )ないし( $vi_{A3}$ )の少なくとも1つを満たすエチレン(共)重合体を得られる。

以下に、上記一般式(VII)ないし(IX)のいずれかで表される遷移金属化合物(a2)の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

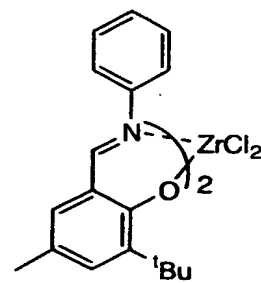
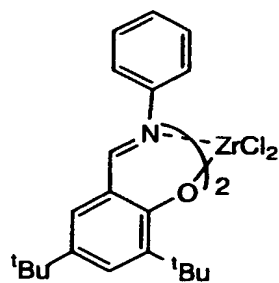
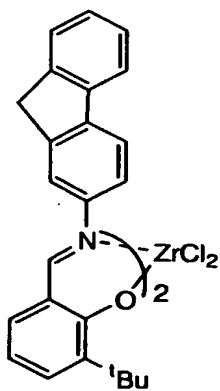
5



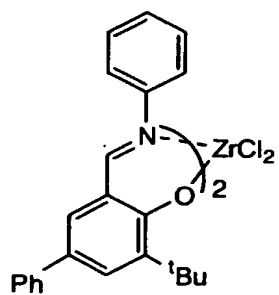
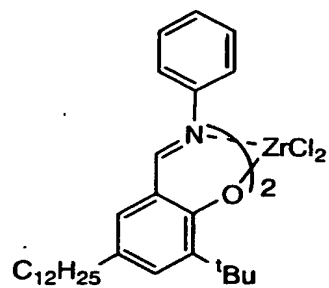
10



15

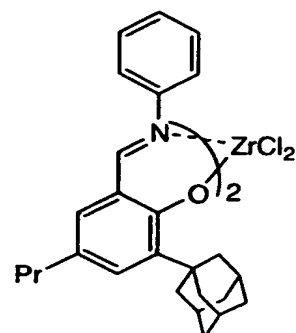
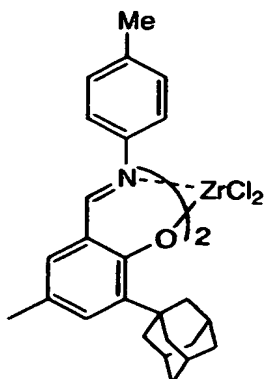
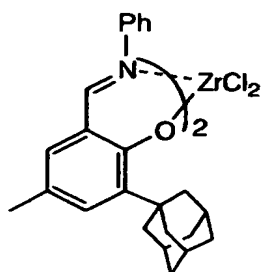


20

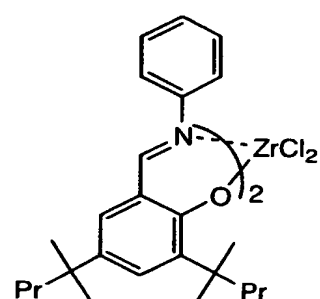
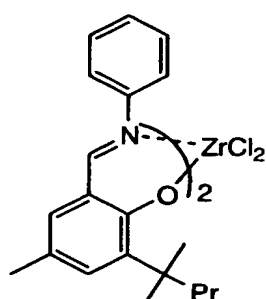
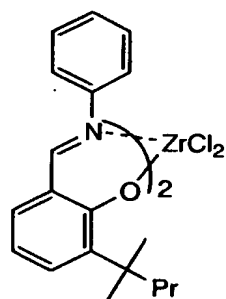


110

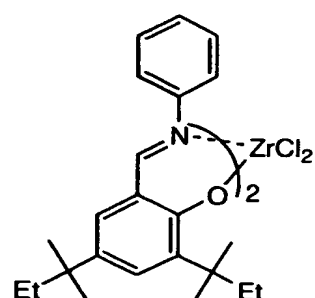
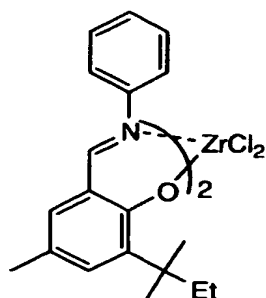
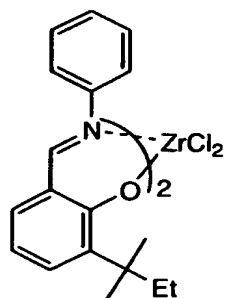
5



10

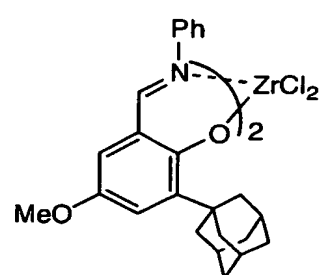
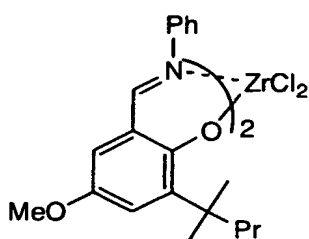
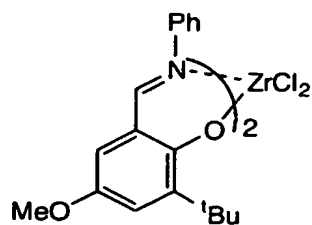


15

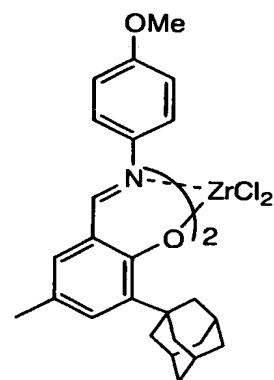
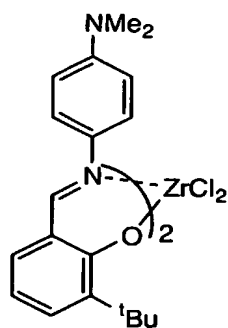
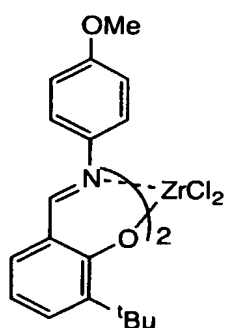


20

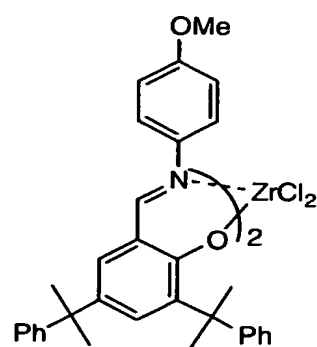
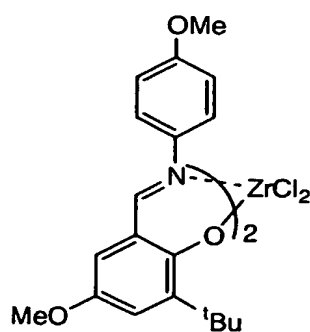
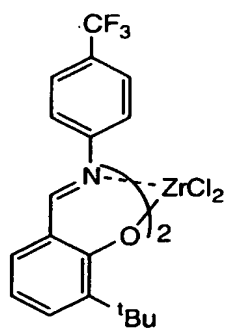
5



10



15



20      なお、上記例示中、Meはメチル基、Etはエチル基、tBuはtert-ブチル基、Phはフェニル基を示す。

このような遷移金属化合物(a2)の製造方法は、特に限定され  
ることなく、例えば以下のようにして製造することができる。

例えば、遷移金属化合物(a2)を合成したときに配位子となる

化合物（配位子前駆体）と、例えば  $Z_r X_k$ （ $X$ は上記と同義であり、 $k$ は  $Z_r$ の原子価を満たす数である。）で表される化合物などのジルコニウム化合物と反応させる。

まず、配位子前駆体は、サリチルアルデヒド類化合物を、式  $R^1-NH_2$  の第1級アミン類化合物（ $R^1$ は上記一般式（VII）中の  $R^1$ と同義である。）、例えばアニリン類化合物またはアルキルアミン類化合物と反応させることにより得られる。具体的には、両方の出発化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでもメタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましい。次いで、得られた溶液を室温から還流条件で、約1ないし48時間攪拌すると、対応する配位子前駆体が良好な収率で得られる。

次に、こうして得られた配位子前駆体をジルコニウム化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物（a2）を合成することができる。具体的には、合成した配位子前駆体を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温下で混合し、 $-78^\circ C$ から室温、もしくは還流条件下で、約1ないし48時間攪拌する。溶媒としては、このような反応に普通のものを使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、 $n$ -ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基が好ましい。

エチレン（共）重合体（A 3）は、上記のようなオレフィン重合触媒を用いて、特定の条件下、エチレンを単独重合するか、またはエチレンと炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合することにより得られる。

5      以下その重合法について説明する。

重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、上記エチレン（共）重合体（A 1）の製造に用いられる不活性炭化水素媒体と同様のものを挙げることができ、オレフィン自身  
10      を溶媒として用いることもできる。

上記のようなオレフィン重合触媒を用いて、（共）重合を行うに際して、遷移金属化合物（a 2）は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-12}$ ないし $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10}$ ないし $10^{-3}$ モル  
15      になるような量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物（b-2）は、該（b-2）中のアルミニウム原子（A 1）と、遷移金属化合物（a 2）中のジルコニウム原子（Z r）とのモル比（A 1 / Z r）が、通常10ないし500,000、好ましくは20ないし100,000となるような量で用いられる。

20      また、重合温度は、遷移金属化合物（a 2）として上記一般式（V II）で表される遷移金属化合物を使用する場合は、60℃以上、好ましくは75℃以上であり、重合圧力は、3ないし100 kg / cm<sup>2</sup>、好ましくは5ないし50 kg / cm<sup>2</sup>の条件下で行う。遷移金属化合物（a 2）として上記一般式（VIII）または（IX）で表され

る遷移金属化合物を使用する場合は、重合温度は、40℃以上、好ましくは50℃以上であり、重合圧力は、3ないし100 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは5ないし50 kg/cm<sup>2</sup>の条件下で行う。

重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。

得られるエチレン（共）重合体（A3）の分子量は、重合系に水を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

#### エチレン（共）重合体（A4）

10 本発明に係るエチレン（共）重合体（A4）は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。

ここで炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとしては、上記と同様の炭素原子数が3ないし20の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン、上記と同様の炭素原子数が3ないし20の環状オレフィン  
15 が挙げられる。

エチレン（共）重合体（A4）は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であることが好ましい。

20 エチレン（共）重合体（A4）は、極限粘度が通常1.0 dl/g以上、好ましくは2.0ないし40.0 dl/gであることが望ましい。

またエチレン（共）重合体（A4）は、エチレンから導かれる繰返し単位は、50ないし100重量%、好ましくは55ないし10



0 重量%、より好ましくは 65 ないし 100 重量%、最も好ましくは 70 ないし 100 重量%の割合で存在し、 $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し構成単位は 0 ないし 50 重量%、好ましくは 0 ないし 45 重量%、より好ましくは 0 ないし 35 重量%、特に好ましくは 0 ないし 30 重量%の割合で存在することが望ましい。

エチレン (共) 重合体 (A4) は、

(i<sub>A4</sub>) GPC で測定した数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ )、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) とが、

$$M_z / M_w \geq 4 / (0.5 - 4.50 / ((M_w / M_n) - 0.2))$$

10 好ましくは

$$M_z / M_w \geq 4.2 / (0.5 - 4.40 / ((M_w / M_n) - 0.2))$$

で示される関係を満たし、かつ

$$M_w / M_n > 9.2$$

好ましくは

$$15 \quad M_w / M_n > 12.0$$

で示される関係を満たす。

なお、GPC で測定した  $M_z / M_w$  が、 $M_w / M_n$  を超えないものであることが好ましい態様である。

$M_n$ 、 $M_w$  および  $M_z$  が上記のような上記のような関係を満たす  
20 重合体は、例えば、ブロー成形性やインフレーションフィルム成形性に優れるなどの特徴を有する。

エチレン (共) 重合体 (A4) は、上記要件 (i<sub>A4</sub>) に加えて、さらに下記要件 (iii<sub>A4</sub>) および (vii<sub>A4</sub>) を満たすことが好ましい。

(iii<sub>A4</sub>) 190℃におけるメルトテンション ( $MT(g)$ ) と、19

0℃で押出したストランド径より求めたスウェル比 (SR) とが

$$\log (MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$$

好ましくは

$$\log (MT) > 13.3 - 7.15 \times SR$$

5 で示される関係を満たす。

MTとSRとが上記のような関係を満たすエチレン(共)重合体は、例えば、インフレーション成形時のバブル安定性に優れるなどの特徴を有する。

(ivA4) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]$  (dl/g)) と、190℃、2.16 kg 荷重下で測定したメルトフローレート (MFR (g/10分)) とが

$$MFR < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

$$\text{好ましくは } [\eta] > 1.95 \times MFR^{-0.192}$$

で示される関係を満たし、

15  $MFR \geq 1$  のとき:  $[\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$

$$\text{好ましくは } [\eta] > 1.95 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たす。

極限粘度とMFRとが上記のような関係を満たすエチレン(共)重合体は、例えば成形体の機械的強度に優れるなどの特徴を有する。

20 さらにこのエチレン(共)重合体(A4)は、

(iiA4) GPCで測定した重量平均分子量 ( $M_w$ ) と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比 (SR) とが

$$SR > 4.55 - 0.56 \times \log (M_w)$$

好ましくは

$$S R > 4.60 - 0.56 \times \log (M w)$$

で示される関係を満たすことが好ましい。

- MwとSRとが上記のような上記のような関係を満たすエチレン  
(共)重合体は、例えば、ブロー成形性やブロー成形体のウエルド  
5 強度に優れるなどの特徴を有する。

また本発明に係るエチレン(共)重合体(A4)は、上記要件  
(i<sub>A4</sub>)に加えて、または上記要件(i<sub>A4</sub>)ないし(iv<sub>A4</sub>)に加えて、  
さらに下記要件(v<sub>A4</sub>)および／または(vii<sub>A4</sub>)を満たすことも好  
ましい。

- 10 (v<sub>A4</sub>)数平均分子量と同じ分子量を有する1分子鎖当たりに換算  
した分子末端ビニル量が0.50個以上、好ましくは0.60個以上  
である。

なお分子末端ビニル量は、通常1.0以下である。

- 分子末端ビニル量が上記範囲にあると、エチレン(共)重合体は、  
15 変性がし易く、他の樹脂との接着性に優れる。また、分子末端ビ  
ニル量が上記範囲にあるエチレン(共)重合体を含む組成物は、他の  
樹脂との接着性に優れる傾向がある。

(vi<sub>A4</sub>) <sup>13</sup>C-NMRで測定したメチル分岐の数が炭素原子1,000  
個当たり0.1個未満である。

- 20 このような要件を満たすエチレン(共)重合体(A4)は、エチ  
レン単独重合体またはエチレンと炭素原子数4から20のα-オレフ  
インとの共重合体である。

このようなエチレン(共)重合体は結晶構造が頑丈なため、機械  
的強度に優れる。

(viiA4) GPCで測定した分子量分布曲線に極大値が1個のみ存在するか、または少なくとも2個以上の極大値と少なくとも1個の極小値が存在し、その場合は該極小値の強度 ( $W_1$ ) と、該極小値を挟む極大値のうちの強度が小さい方の極大値の強度 ( $W_2$ ) との強度比が

$$W_1 / W_2 \geq 0.85$$

好ましくは

$$W_1 / W_2 \geq 0.90$$

を満たす。

10     なお、極小値が2個以上あるときは、すべての極小値が上記関係を満たす。

$W_1$  と  $W_2$  とが上記のような上記のような関係を満たすエチレン(共)重合体は、例えば、押出特性や成形体の機械的強度に優れるなどの特徴を有する。

15     エチレン(共)重合体(A4)を用いて成形体を成形すると、繊維等が核となっているフィッシュアイを除くと、フィッシュアイの発生がほとんどない。例えば、キャピラリーレオメーターを用いて幅3.5 cm、厚さ50  $\mu$ mのフィルムを成形し、このフィルムの幅3.0 cm、長さ20 cmの範囲を目視で観察したときに、フィッシュアイ(繊維等が核となっているフィッシュアイを除く)の数が20  
20     0個以下であるか、またはフィッシュアイが実質的に存在しない。

上記各物性の測定方法については後述する。

#### エチレン(共)重合体(A4)の製造方法

上述したような本発明に係るエチレン(共)重合体(A4)は、

例えば

(a 3) 上記一般式 (IX) で表される遷移金属化合物と、

(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

とからなる触媒の存在下に、特定の条件下、エチレンを単独重合する  
5   るか、またはエチレンと炭素原子数 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンと  
を共重合することにより製造することができる。

重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法の  
いずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的  
10   には、上記エチレン (共) 重合体 (A 1) の製造に用いられる不活  
性炭化水素媒体と同様のものを挙げることができ、オレフィン自身  
を溶媒として用いることもできる。

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、(共) 重合を行う  
に際して、遷移金属化合物 (a 3) は、反応容積 1 リットル当り、  
15   通常  $10^{-12}$  ないし  $10^{-2}$  モル、好ましくは  $10^{-10}$  ないし  $10^{-3}$  モ  
ルになるような量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物  
(b-2) は、該 (b-2) 中のアルミニウム原子 (A 1) と、遷移金属  
化合物 (a 3) 中のジルコニウム原子 (Z r) とのモル比 (A 1 /  
Z r) が、通常 10 ないし 500,000、好ましくは 20 ないし 1  
20   00,000 となるような量で用いられる。

また、重合温度は、40℃以上、好ましくは 50℃以上であり、  
重合圧力は、3 ないし 100 kg / cm<sup>2</sup>、好ましくは 5 ないし 5  
0 kg / cm<sup>2</sup> の条件下ある。

重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法において

も行うことができる。

得られるエチレン（共）重合体（A 4）の分子量は、重合系に水を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

5     エチレン（共）重合体（A 5）

本発明に係るエチレン（共）重合体（A 5）は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。

10     ここで炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとしては、上記と同様の炭素原子数が3ないし20の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン、上記と同様の炭素原子数が3ないし20の環状オレフィンが挙げられる。

15     エチレン（共）重合体（A 5）は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であることが好ましい。

エチレン（共）重合体（A 5）は、極限粘度が通常1.0 dl/g以上、好ましくは2.0ないし40.0 dl/gであり、GPCにより求めた $M_w/M_n$ の値が通常5.5以上、好ましくは20.0ないし100.0の範囲にあることが望ましい。

20     なおGPCで測定した、 $M_z/M_w$ が、 $M_w/M_n$ を超えないものであることが、好ましい態様である。

またエチレン（共）重合体（A 5）は、エチレンから導かれる繰返し単位は、50ないし100重量%、好ましくは55ないし100重量%、より好ましくは65ないし100重量%、最も好ましく

は 70 ないし 100 重量%の割合で存在し、 $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位は 0 ないし 50 重量%、好ましくは 0 ないし 45 重量%、より好ましくは 0 ないし 35 重量%、特に好ましくは 0 ないし 30 重量%の割合で存在することが望ましい。

5 エチレン（共）重合体（A5）は、

（i<sub>A5</sub>）GPCで測定した分子量分布曲線に少なくとも2個以上の極大値と少なくとも1個の極小値が存在し、該極小値の強度（W<sub>1</sub>）と、該極小値を挟む極大値のうちの強度が小さい方の極大値の強度（W<sub>2</sub>）との強度比が

10  $W_1/W_2 < 0.85$

好ましくは

$W_1/W_2 < 0.80$

を満たす。

15 なお、極小値が2個以上あるときは、少なくとも1個の極小値が上記関係を満たす。

W<sub>1</sub>とW<sub>2</sub>とが上記のような上記のような関係を満たすエチレン（共）重合体は、例えば、押出特性や成形体の機械的強度に優れるなどの特徴を有する。

20 エチレン（共）重合体（A5）は、上記要件（i<sub>A5</sub>）に加えて、さらに下記要件（iii<sub>A5</sub>）および（iv<sub>A5</sub>）を満たすことが好ましい。

（iii<sub>A5</sub>）190℃におけるメルトテンション（MT（g））と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比（SR）とが

$\log(MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$

好ましくは

$$\log (M T) > 13.3 - 7.15 \times S R$$

で示される関係を満たす。

M T と S R とが上記のような関係を満たす重合体は、例えば、インフレーション形成時のバブル安定性に優れるなどの特徴を有する。

- 5 (iv<sub>A5</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]$  (dl/g)) と、190℃、2.16 kg 荷重下で測定したメルトフローレート (MFR (g/10分)) とが

$$MFR < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

$$\text{好ましくは } [\eta] > 1.95 \times MFR^{-0.192}$$

- 10 で示される関係を満たし、

$$MFR \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$$

$$\text{好ましくは } [\eta] > 1.95 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たす。

- 15 極限粘度と MFR とが上記のような関係を満たすエチレン (共) 重合体は、例えば成形体の機械的強度に優れるなどの特徴を有する。

さらにこのエチレン (共) 重合体 (A5) は、

(ii<sub>A5</sub>) GPC で測定した重量平均分子量 ( $M_w$ ) と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比 (SR) とが

$$SR > 4.55 - 0.56 \times \log (M_w)$$

- 20 好ましくは

$$SR > 4.60 - 0.56 \times \log (M_w)$$

で示される関係を満たすことが好ましい。

$M_w$  と S R とが上記のような関係を満たすエチレン (共) 重合体は、例えば、ブロー成形性やブロー成形体のウェルド強度に優れる



などの特徴を有する。

エチレン（共）重合体（A5）は、上記要件（ $i_{A5}$ ）に加えて、または上記要件（ $i_{A5}$ ）ないし（ $i_{VA5}$ ）に加えて、さらに、下記要件（ $v_{A5}$ ）および／または（ $vi_{A5}$ ）を満たすことも好ましい。

- 5   （ $v_{A5}$ ）数平均分子量と同じ分子量を有する1分子鎖当たりに換算した分子末端ビニル量が0.50個以上、好ましくは0.60個以上である。

なお分子末端ビニル量は、通常1.0以下である。

- 10   分子末端ビニル量が上記範囲にあると、エチレン（共）重合体は、変性がし易く、他の樹脂との接着性に優れる。また、分子末端ビニル量が上記範囲にあるエチレン（共）重合体を含む組成物は、他の樹脂との接着性が優れる傾向がある。

（ $vi_{A5}$ ） $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したメチル分岐の数が炭素原子1000個当たり0.1個未満である。

- 15   このような要件を満たすエチレン（共）重合体は、エチレン単体重合体またはエチレンと炭素原子数4から20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。

このようなエチレン（共）重合体は結晶構造が頑丈なため、機械的強度に優れる。

- 20   エチレン（共）重合体（A5）を用いて成形体を成形すると、繊維等が核となっているフィッシュアイを除くと、フィッシュアイの発生がほとんどない。例えば、キャピラリーレオメーターを用いて幅3.5 cm、厚さ50  $\mu\text{m}$ のフィルムを成形し、このフィルムの幅3.0 cm、長さ20 cmの範囲を目視で観察したときに、フィッシ

ユアイ（繊維等が核となっているフィッシュアイを除く）の数が20個以下であるか、またはフィッシュアイが実質的に存在しない。

上記各物性の測定方法については後述する。

#### エチレン（共）重合体（A5）の製造方法

5 上述したような本発明に係るエチレン（共）重合体（A5）は、  
例えば

（a4）上記一般式（VIII）で表される遷移金属化合物と、

（b-2）有機アルミニウムオキシ化合物

とからなる触媒の存在下に、特定の条件下、エチレンを単独重合する  
10 か、またはエチレンと炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィン  
とを共重合することにより製造することができる。

重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法の  
いずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的  
15 には、上記エチレン（共）重合体（A1）の製造に用いられる不活  
性炭化水素媒体と同様のものを挙げることができ、オレフィン自身  
を溶媒として用いることもできる。

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、（共）重合を行う  
に際して、遷移金属化合物（a4）は、反応容積1リットル当り、  
20 通常 $10^{-12}$ ないし $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10}$ ないし $10^{-3}$ モ  
ルになるような量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物  
（b-2）は、該（b-2）中のアルミニウム原子（Al）と、遷移金属  
化合物（a4）中のジルコニウム原子（Zr）とのモル比（Al /  
Zr）が、通常10ないし500,000、好ましくは20ないし1

0.0, 0.00となるような量で用いられる。

また、重合温度は、40℃以上、好ましくは50℃以上であり、重合圧力は、好ましくは3ないし100 kg/cm<sup>2</sup>、特に好ましくは5ないし50 kg/cm<sup>2</sup>の条件下である。

- 5 重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。

得られるエチレン（共）重合体（A5）の分子量は、重合系に水を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

#### 10 物性の測定方法

上記エチレン（共）重合体（A1）ないし（A5）の物性は以下のようにして測定される。

（測定用試料の調製）

- 15 パウダー状のエチレン（共）重合体100重量部に対して、二次抗酸化剤としてのトリ（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスフェートを0.05重量部、耐熱安定剤としての *n*-オクタデシル-3-（4'ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル）プロピネートを0.1重量%、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを0.05重量部配合する。しかる後に東洋精機社製ラボプラストミル（バッチ式熔融混練  
20 装置）を用い、設定温度180℃で熔融混練後、取り出し20℃設定の冷却プレスでシートとし、これを適当な大きさに切断するなどして測定用試料とした。

（メチル分岐数の測定）

<sup>13</sup>C-NMRによりポリマー分子鎖中における1,000カーボン当

たりのメチル分岐数を測定した。測定は日本電子（株）社製 Lambda  
500 型核磁気共鳴装置（ $^1\text{H}$  : 500 MHz）を用いた。積算回数 1  
万ないし 3 万回にて測定した。なお、化学シフト基準として主鎖メ  
チレンのピーク（29.97 ppm）を用いた。直径 10 mm の市販  
5 の NMR 測定石英ガラス管中に、試料 250 ないし 400 mg と和  
光純薬工業（株）社製特級 o-ジクロロベンゼン : ISOTEC 社製ベンゼ  
ン-d6 = 5 : 1（体積比）の混合液 3 ml を入れ、120℃にて  
加熱、均一分散させることにより行った。NMR スペクトルにおけ  
る各吸収の帰属は、化学に領域増刊 141 号 NMR-総説と実験ガ  
10 イド [I]、132 ないし 133 ページに準じて行った。1,000  
カーボン当たりのメチル分岐数は、5 ないし 45 ppm の範囲に現  
れる吸収の積分総和に対する、メチル分岐由来のメチル基の吸収  
（19.9 ppm）の積分強度比より算出した。

（数平均分子量（ $M_n$ ）、重量平均分子量（ $M_w$ ）、Z 平均分子量  
15 （ $M_z$ ）、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）、分子量分布（ $M_z/M_w$ ））

上記測定用試料を用い、Waters 社製 GPC-150C を用い、以  
下のようにして測定した。分離カラムは東ソー社製 TSK gel G  
MH6-HT+TSK gel GMH6-HTL であり、カラムサイ  
ズはいずれも、内径 7.8 mm、長さ 60 cm であり、カラム温度は  
20 140℃とし、移動相には o-ジクロロベンゼン（和光純薬工業）お  
よび酸化防止剤として 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（関東化  
学）0.025 重量%を用い、1.0 ml/分で移動させ、試料濃度は  
0.1 重量%とし、試料注入量は 500 マイクロリットルとし、検  
出器として示差屈折計を用いた。分子量較正用の単分散 PS は分子

量  $5.0.0$  ないし  $2.06 \times 10^7$  の範囲の  $1.7$  試料を使用した。分子量較正曲線は標準 P S 分子量の対数値と保持時間の関係を 3 次の多項式で近似して作成した。P E 換算の平均分子量及び分子量分布は P S と P E の粘度式を使って、P S 種の分子量較正曲線を P E 換算の分子量較正曲線に変換して求める。求めた  $M_n$ 、 $M_w$ 、 $M_z$  は P E 換算である。

(メルトフローレート (MFR))

上記測定用試料を用い、ASTM D 1238-89 に従い  $190^\circ\text{C}$ 、 $2.16\text{ kg}$  荷重の条件下に測定される。

10 (極限粘度 ( $[\eta]$ ))

デカリン溶媒を用いて、 $135^\circ\text{C}$  で測定した値である。すなわち上記測定用試料約  $20\text{ mg}$  をデカリン  $15\text{ ml}$  に溶解し、 $135^\circ\text{C}$  のオイルバス中で比粘度  $\eta_{sp}$  を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を  $5\text{ ml}$  追加して希釈後、同様にして比粘度  $\eta_{sp}$  を測定する。この希釈操作をさらに 2 回繰り返し、濃度 ( $C$ ) を 0 に外挿した時の  $\eta_{sp}/C$  の値を極限粘度として求める。

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

(昇温溶出分別試験 (TREF))

測定対象ポリマーをオルトジクロロベンゼンに完全に溶解し、 $0.5$  重量% 溶液を調製する。調製したポリマー溶液を内径  $21.4\text{ mm}$ 、長さ  $150\text{ mm}$  のステンレス製カラム (充填剤としてガラスビーズを使用) に注入してから、カラム温度を  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  の速度で  $140^\circ\text{C}$  から  $-15^\circ\text{C}$  まで徐冷する。その後、 $1\text{ ml}/\text{min}$  の流速でオルトジクロロベンゼンをカラム内に送液しながら、カラム温度を

ー 15℃から120℃まで15℃/hの速度で昇温する。この昇温過程で溶出するポリマー成分の赤外スペクトルを、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いて連続的に測定する。得られるスペクトルを解析して、各温度での溶出ポリマーの濃度と炭素原子1,000個当たりの分岐数 (分岐度) を計算する。

GPC測定に用いる温度分画成分は、オルトジクロロベンゼン溶液として取り出した後、再沈澱法によりメタノールから回収する。回収ポリマーはGPC測定項に記載した方法で測定する。ある温度範囲で溶出する成分の平均分岐度は、各温度での分岐度の重量平均として計算する。

(ヘキシル分岐数の測定)

$^{13}\text{C}$ -NMRによりポリマー分子鎖中における1,000カーボン当たりのメチル分岐数を測定した。測定は日本電子(株)社製 Lambda 500 型核磁気共鳴装置 ( $^1\text{H}$ : 500 MHz) を用いた。積算回数15万ないし3万回にて測定した。なお、化学シフト基準として主鎖メチレンのピーク (29.97 ppm) を用いた。直径10mmの市販のNMR測定石英ガラス管中に、PEサンプル250から400mgと和光純薬工業(株)社製特級 o-ジクロロベンゼン: ISOTEC 社製ベンゼン-d<sub>6</sub> = 5:1 (体積比) の混合液3mlを入れ、120℃にて加熱、均一分散させることにより行った。NMRスペクトルにおける各吸収の帰属は、化学に領域増刊141号 NMR-総説と実験ガイド [I]、132ないし133ページに準じて行った。1,000カーボン当たりのヘキシル (以上) 分岐数は、32.2 ppmに現れるメチレン (C6+3) の積分強度より算出した。

(デカン可溶分)

デカン可溶成分量は、該共重合体約 3 g を n-デカン 450 ml に  
加え、145℃で溶解させた後、23℃まで冷却し、濾過により n-  
デカン不溶部を除き、濾液より n-デカン可溶部を回収することによ  
5 って測定した。

(密度)

170℃に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、  
100 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で 0.5 mm 厚のシートを成形し、20℃  
に設定した別の製油圧式熱プレス機を用い、100 kg/cm<sup>2</sup> の圧  
10 力で圧縮することで冷却して測定用試料を作成した。このプレスシ  
ートを 120℃で 1 時間熱処理し、1 時間かけて室温まで徐冷した  
のち、密度勾配管で測定した。

(融点 (T<sub>m</sub>))

融点は、示差走査型熱量計 (DSC) の吸熱曲線を求め、最大ピ  
15 ーク位置の温度を融点とした。測定は、試料をアルミパンに詰め、  
10℃/分で 200℃まで昇温し、200℃で 5 分間保持した後、  
20℃/分で -150℃まで降温し、次いで 10℃/分で昇温する  
際の、すなわち 2nd ランの吸熱曲線より求めた。

(パラキシレン溶出成分量)

20 2 重管式セパラブルフラスコにパラキシレン (PX) を 500 ml  
1、試料を 5 g (秤量)、BHT を試料に対して 0.5 重量%を投入  
し、130℃まで約 2℃/分で昇温し、130℃で 1 時間保持した。  
なお、この間、攪拌を続けた。試料が完全に溶解したことを確認し  
た後、約 0.6℃/分で 75℃まで降温し、75℃で 1 時間保持し、

試料の一部の成分を析出させた。この間も攪拌を続けた。

次に、セパラブルフラスコの下部のコックを開けて、試料の一部が溶解したパラキシレンを約 7.5 ml / 分の速度で 3 リットルのアセトンに滴下することで 75℃ パラキシレンに溶解していた成分を析出させた。析出した成分を含むアセトンを濾過後、析出した成分をアセトンでさらに 2 回洗浄し、真空乾燥機で一昼夜乾燥させた。また、別途 75℃ パラキシレン中に析出した成分についても、回収、乾燥した。

各乾燥後の試料を秤量して、試料全体に対する、75℃ パラキシレンに溶解していた成分の重量分率を求めた。

#### GPC-IR の測定

以下の条件で測定した。なお、分子量はポリエチレン換算で計算し、各分子量 (M) におけるメチル量 (Me) から  $(14 \times 2000) / M$  を引いた値を炭素原子 1,000 個当たりのメチル分岐量とした。

装置	: Waters 社製 ALC/GPC 150-C 型
検出装置 / 検出器	: FT-IR (Nicolet, Magna560 型) / MCT
分離カラム	: PLgel MIXED-A (7.5mm×30mm×2 本)
移動相	: ODCB
流速	: 1.0ml / min.
カラム温度	: 140℃
試料濃度	: 0.15wt%
注入量	: 1ml

FT-IR スキャン回数 : 20 回



FT-IR 分解能 :  $4\text{cm}^{-1}$

(溶融張力 (MT))

溶融させたエチレン (共) 重合体を一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。すなわち、上記測定用試料を用い、東洋精機製作所製、MT測定機を用い、樹脂温度  $190^{\circ}\text{C}$ 、押し出し速度  $15\text{mm}/\text{分}$ 、巻取り速度  $10$  ないし  $20\text{m}/\text{分}$ 、ノズル径  $2.095\text{mm}\phi$ 、ノズル長さ  $8\text{mm}$  の条件で行われる。

(スウェル比 (SR))

上記溶融張力測定条件と同一条件で溶融樹脂を押し出し、長さ約  $2\text{cm}$  のストランドを採取する。ストランドの下側 (ノズルから遠い方) から約  $5\text{mm}$  の部分で切削し、直径を  $90^{\circ}$  異なる 2 カ所で測定する。この直径の平均値 (mm) をノズル径  $2.095\text{mm}$  で割った値を SR とする。

(分子末端ビニル量の測定)

分子末端ビニル量の測定は、日本分光社製赤外分光光度計 FT-IR 350 型を用い、以下のようにして測定する。

検量線の作成：

ビニル型二重結合を含まないポリエチレンとビニル型二重結合を含むポリオレフィンとの混合量比を変更し、ビニル型二重結合数  $n$  ( $n$  : 炭素原子数  $1,000$  個当たりの末端ビニル量) の異なる標準試料 (赤外線吸収測定用フィルム) を複数作製し、これらの標準試料について赤外線吸収測定を行う。 $940$  ないし  $850\text{cm}^{-1}$  付近の極大点の共通接線を引き、これをベースラインとして末端ビニルのキイバンド ( $910\text{cm}^{-1}$ ) における吸光度  $D$ 。およびベースラ

インの値  $D_0$  を読み取る。また、各試料について厚さ  $L$  (cm) をマイクロメーターを用いて正確に読み取り、各試料についてキイバンドの単位厚さ当たりの吸光度  $D/L$  ( $D/L = (D_s - D_0) / L$ ) を計算し、これとビニル型二重結合数  $n$  との間の関係を図示することによって、炭素原子数 1,000 個当たりの末端ビニル量に関する検量線を得る。

なお標準試料としての赤外線吸収測定用フィルムは、ビニル型二重結合を含まないポリエチレンと、ビニル型二重結合を含むポリオレフィンとを混合し、極力低い温度でクロロホルムに溶解後、クロロホルムを蒸発させて混合試料とし、これを熱圧延することにより作製する。また、ビニル型二重結合を含まないポリエチレンとしては、例えば三井化学社製ポリエチレン（商品名：HZ2200J）を用い、ビニル型二重結合を含むポリオレフィンとしては、二重結合量が既知の 1,2-ポリブタジエンを用いる。

15 測定試料についても、熱圧延法により赤外線吸収測定用フィルムを作製し、上記と同様の方法でキイバンドの単位厚さ当たりの吸光度  $D/L$  を求め、上記で得られた検量線を用いて炭素原子数 1,000 個当たりの末端ビニル量を算出する。

次に測定試料の数平均分子量 ( $M_n$ ) を炭素個数に換算し、この炭素個数と炭素原子数 1,000 個当たりの末端ビニル量から分子量が  $M_n$  の 1 分子鎖当たりの末端ビニル量を求める。

(フィッシュアイ)

東洋精機製作所製、毛細式流れ特性試験機を用い、樹脂温度 190℃、50 mm/min の速度で樹脂を押し出す。ノズルの代わり

に幅 4.0 mm、スリット 0.3 mm の小型 T ダイをセットし、押し出

された樹脂を速度 1.95 m/min、エアギャップ 10 mm で引き  
取ることにより、厚さ約 50  $\mu$ m、幅約 3.5 cm、長さ約 30 cm  
のフィルムを得る。得られたフィルムの幅 3.0 cm、長さ 20 cm  
5 の範囲を目視で観察しフィッシュアイの数を数える。また、繊維等  
が核となっているフィッシュアイは、光学顕微鏡を用い試料を 15  
ないし 150 倍程度に拡大し目視で観察して、繊維形状をしている  
フィッシュアイ、および着色していて明らかに異物が核となってフ  
ィッシュアイの数を数えて、この数は除く。

#### 10 (組成)

エチレン（共）重合体の組成は、通常 10 mm  $\phi$  の試料管中で約  
200 mg の共重合体を 1 ml のヘキサクロロブタジエンに均一に  
溶解させた試料の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを、測定温度 120  $^{\circ}\text{C}$ 、測  
定周波数 25.05 MHz、スペクトル幅 1500 Hz、パルス繰返  
15 し時間 4.2 sec.、パルス幅 6  $\mu$  sec. の測定条件下で測定して決定さ  
れる。

#### 添加剤

本発明のエチレン系（共）重合体（A1）ないし（A5）には、  
酸化を防止するためや老化を防止するための添加剤を添加すること  
20 ができる。このような添加剤としては、耐熱安定剤、塩酸吸収剤が  
挙げられ、さらに必要に応じて耐候安定剤を添加することができる。

#### (耐熱安定剤)

耐熱安定剤としては特に制限はないが、例えばフェノール系安定  
剤；アミン系安定剤；チオエーテル系安定剤などのイオウ系安定

剤；ホスファイト系安定剤などのリン系安定剤が挙げられる。

フェノール系安定剤としては、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-アミル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-オクチル-4-*N*-プロピルフェノール、2, 6-ジシクロヘキシル-4-*N*-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-2-エチル-6-*t*-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-*t*-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-*N*-ブチル-6-イソプロピルフェノール、*d*l- $\alpha$ -トコフェロール、*t*-ブチルヒドロキノン、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2, 2'-チオビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス〔6-（1-メチルシクロヘキシル）-*p*-クレゾール〕、2, 2'-エチリデンビス（4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール）、2, 2'-ブチリデンビス（2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール）、2-*t*-ブチル-6-（3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、2-〔1-（2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル）エチル〕-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル）ブタン、トリエチレングリコール-ビス〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1, 6-ヘキサンジオール-ビス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2, 2'-チオジエチレンビス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒ

ドロキシフェニル) プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス  
(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、3,5-ジ-*t*-  
ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル、ト  
リス (2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル) イソシア  
ヌレート、トリス [(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プ  
5 ロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、トリス (4-*t*-ブチル-  
2,6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2,4-ビス  
(N-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリ  
ノ) -1,3,5-トリアジン、テトラキス [メチレン-3- (3,5-ジ-*t*-ブ  
10 チル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビス (3,5-  
ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル) カルシウム、  
ビス (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)  
ニッケル、ビス [3,3-ビス (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブ  
チリックアシド] グリコールエステル、N,N'-ビス [3- (3,5-ジ-*t*-  
15 ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、2,2'-  
オギザミドビス [エチル-3- (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニ  
ル) プロピオネート]、2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-*t*-ブチル  
フェノール) テレフタレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス (3,  
5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3,9-ビス [1,1-  
20 ジメチル-2- { $\beta$ - (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)  
プロピオニルオキシ} エチル] -2,4,8,10-テトラオキサスピロ [5,  
5] ウンデカン、2,2'-ビス [4- (2- (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキ  
シヒドロシンナモイルオキシ) ) エトキシフェニル] プロパン、 $\beta$ -  
(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ステアリ

ルエステルなどが挙げられる。

チオエーテル系安定剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトララウリルチオジプロピオネート、ジステアリルジスルフィド、4,4'-チオビス（2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4,4'-チオビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2,2'-チオビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、ビス（3-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルベンジル）スルフィド、4,4'-ブチリデン-ビス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル）-2-ラウリルチオエーテル、6-（4-ヒドロキシ 3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ）-2,4-ビス（オクチルチオ）-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ）-6-（オクチルチオ）-1,3,5-トリアジン、トリス {2-*t*-ブチル-4-チオ（2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル）-5-メチルフェニル} ホスファイト、フェノチアジン、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィドなどが挙げられる。

ホスファイト系安定剤としては、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、テトラトリデシル-4-4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）-ジホスファイト、4,4'-イソプロピリデン-ジフェノールアルキルホスファイト、アルキルはC12-C15、4,4'-イソプロピリデンビス（2-*t*-ブチルフェノール）・ジ（ノニルフェニル）ホスファイト、テトラ（トリデシル）-1,1-3-ト

リス (2-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタンジホス  
ファイト、トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ホス  
ファイト、ビス (オクチルフェニル) ・ビス [4, 4'-ブチリデンビス  
(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール) ] ・1, 6-ヘキサンオールジホス  
5 ファイト、ヘキサトリデシル-1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキ  
シ-5-*t*-ブチルフェノール) ジホスファイト、トリス [4, 4'-イソプ  
ロピリデンビス (2-*t*-ブチルフェノール) ] ホスファイト、9, 10-ジ  
ヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、ジス  
テアリルペンタエリスリトールジホスファイト、フェニル・4, 4'-イ  
10 ソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイ  
ト、ビス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホス  
ファイト、ビス (2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリト  
ールジホスファイト、ビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)  
ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノール-  
15 A-ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス (2, 4-ジ-*t*-ブ  
チルフェニル) 4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、2, 2'-エチリデ  
ンビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フロロホスホナイト、2, 2'-メ  
チレンビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) オクチルホスファイトなど  
が挙げられる。

20 これらの安定剤は1種でもよく、2種以上を組み合わせても使用  
できる。

(塩酸吸収剤)

塩酸吸収剤としては、高級脂肪酸金属塩、ハイドロタルサイト、  
エポキシ化オクチルステアレートなどが挙げられる。

脂肪酸金属塩としては、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、カプリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ベヘニン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、モンタン酸などの高級脂肪酸のマグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩などのアルカリ土類金属塩、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などのアルカリ金属塩などが挙げられる。

高級脂肪酸の金属塩として具体的には、ステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、オレイン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、アラキジン酸バリウム、ベヘニン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、モンタン酸カルシウムなどが挙げられる。

ハイドロタルサイトとしては、後述するようなものが挙げられる。

これらの塩酸吸収剤は1種でもよく、2種以上を組み合わせで使用することもできる。

#### (耐候安定剤)

耐候安定剤としては、ヒンダードアミン系安定剤、UV吸収剤などが挙げられ、UV吸収剤としては、ベンゾトリアゾール類、ベンゾエート類、ベンゾフェノン類などが挙げられる。

ヒンダードアミン化合物としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチ



ル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ

- [ [6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2-4-ジイル] [(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ] ヘキサメチレン [(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ] ]、テ
- 5   トラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3,5-ジ-  
t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-N-ブチルマロネート、ビス-(N-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1,1'-(1,
- 10   2-エタンジイル)ビス(3,3,5,5-テトラメチルピペラジノン)、(ミックスト 2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、(ミックスト 1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックスト {2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル/ $\beta$ ,
- 15    $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta'$ -テトラメチル-3,9-[2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン]ジエチル} -1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックスト {1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル/ $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta'$ -テトラメチル-3,9-[2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン]ジエチル} -1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、N,
- 20   N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2-4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ポリ[ [6-N-モルホリル-1,3,5-トリアジン-2-4-ジイル] [(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ] ヘキサメチレン [(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ] ]、

N, N'-ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ヘキサメチレン  
 ジアミンと 1, 2-ジブromoエタンとの縮合物、 [N-(2, 2, 6, 6-テトラメ  
 チル-4-ピペリジル)-2-メチル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリ  
 ジル) イミノ] プロピオンアミド、 1, 5-ジオキサスピロ [5, 5] ウン  
 5 デカン-3, 3-ジカルボン酸と 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-ア  
 ルとのジエステル、 ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) サ  
 クシネート、 ポリメチルプロピル-3-オキシ [1 (2, 2, 6, 6-テトラメ  
 チル) ピペリジル] シロキサン、 1, 1', 1''-[1, 3, 5-トリアジン-2, 4,  
 6-トリイルトリス (シクロヘキシルイミノエチレン) ] トリス-3, 3,  
 10 5, 5-テトラメチルピペラジノン-2-オンなどが挙げられる。

またベンゾトリアゾール類としては、 2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブ  
 チル-5'-メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、 2-(2'-  
 ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾ  
 ール、 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、  
 15 2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、  
 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-アミルフェニル) ベンゾトリアゾ  
 ール、 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) ベンゾトリア  
 ザール、 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジ  
 ル) ベンゾトリアゾール、 2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6'  
 20 '-テトラヒドロфтаロイド-メチル) -5'-メチルフェニル] -ベンゾ  
 トリアゾール、 2, 2-メチレンビス [4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチ  
 ル) -6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール]、 メチル-  
 3-[3-*t*-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4-ヒドロキシ  
 フェニル] プロピオネートとポリエチレングリコール (分子量約 30

0) との縮合物などが挙げられる。これらの耐候安定剤は1種でもよく、2種以上を使用することもできる。

これらの耐熱安定剤、塩酸吸収剤、耐候安定剤はそれ単独で用いてもよく、耐熱安定剤と塩酸吸収剤、耐熱安定剤と耐候安定剤、塩酸吸収剤と耐候安定剤、耐熱安定剤と塩酸吸収剤と耐候安定剤のよう  
5 に組み合わせて用いてもよい。

これらの耐熱安定剤、塩酸吸収剤、耐候安定剤を用いるにあたって、添加量は通常量が用いられる。例えばエチレン系（共）重合体100重量部に対して、耐熱安定剤を（2種以上のときは各成分  
10 を）0.005ないし5重量部添加することができ、塩酸吸収剤を（2種以上のときは各成分を）0.005ないし5重量部添加することができ、耐候安定剤を（2種以上のときは各成分を）0.005ないし5重量部添加することができる。

また、以下のような添加剤処方も用いられる。

15 即ち、エチレン（共）重合体に対して、例えば

アルミニウムを5ないし200ppm、

フェノール系安定剤を0ないし1000ppm、および

リン系安定剤を50ないし2000ppmの量で含むような処方が挙げられる。

20 ここで上記に例示した1つの処方においてはアルミニウムは、その一部または全部がアルミニウムを含む無機塩として含まれていてもよい。このようなアルミニウムを含む無機塩に属する好ましい化合物として、ハイドロタルサイト類が挙げられる。ハイドロタルサイト類としては、以下に例示するの天然鉱物塩であるハイドロタル

ク石群、および合成ハイドロタルサイト類が挙げられる。中でも合成ハイドロタルサイト類がより好ましく使用される。

①ハイドロタルク石群；

一般式  $Mg_6R_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  ( $R = Al, Cr, Fe$ )

5 示される含水炭酸塩鉱物。ハイドロタルク石群としては、 $R$ が $Al$ である化合物が好ましく、ハイドロタルサイト、マナセアイトなどが好ましい例として挙げられる。

②合成ハイドロタルサイト類

一般式  $M_{1-x}Al_x(OH)_2(A_n^-)_{x/n} \cdot mH_2O$

10 (式中、 $M$ は $Mg$ 、 $Ca$ または $Zn$ の二価金属イオンであり、 $A_n^-$ は $n$ 価のアニオン、例えば $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $NO_3^{2-}$ 、 $ClO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SiO_3^{2-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $HBO_3^{2-}$ 、 $PO_4^{2-}$ であり、 $x$ は、 $0 < x < 0.5$ の条件を満足する数値であり、 $m$ は、 $0 \leq m \leq 2$ の条件を満足する数値である。)

15 これらハイドロタルサイト類化合物の平均粒径は、フィルム外観、強伸度あるいは成形性などに悪影響を及ぼさない範囲であればよく、特に限定されるものではないが、通常 $10 \mu m$ 以下、好ましくは $5 \mu m$ 以下、さらに好ましくは $3 \mu m$ 以下である。

機器の腐食防止の観点から、アルミニウムがエチレン（共）重合  
20 体に対して5ないし200ppm、好ましくは8ないし150ppm、より好ましくは1.5ないし150ppmの量で含まれていることが望ましい。アルミニウムは、少なくとも一部または全部が上記したようなハイドロタルサイトなどの無機塩の形で含まれていることが好ましい。アルミニウムの含量は、元素分析法によって測定す

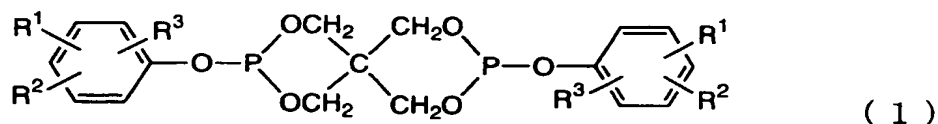
ることができる。

フェノール系安定剤としては、前述のものが用いられる。

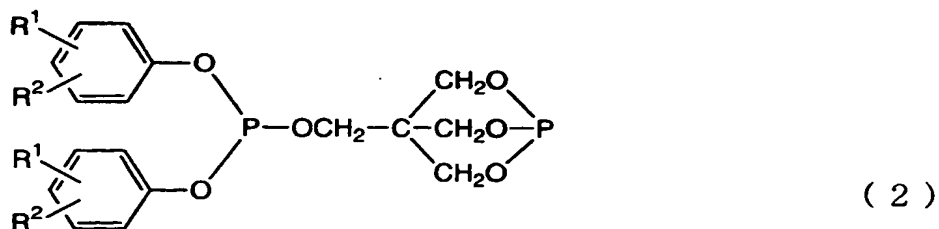
リン系安定剤としては、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル-ジフェニルホスファイト、トリス（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（ブトキシエチル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ（トリデシル）-1,1,3-トリス（2-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）ブタンジホスファイト、テトラ（C12ないしC15混合アルキル）-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ（トリデシル）-4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）ジホスファイト、トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）ホスファイト、トリス（モノ・ジ混合ノニルフェニル）ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス（オクチルフェニル）・ビス〔4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）〕・1,6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス〔4,4'-イソプロピリデンビス（2-*t*-ブチルフェノール）〕ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（1,3-ジ-ステアロイルオキシイソプロピル）ホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス（2-*t*-ブチルフェノール）・ジ（ノニルフェニル）ホスファイト、9,10-ジ-ヒドロ-9-オキサ-9-オキサ-10-ホス

ファフェナンスレン-10-オキサイド、ビス（2,4-ジ-*t*-ブチル-6-メ  
チルフェニル）・エチルホスファイト、2-〔{2,4,8,10-テトラキス  
（1,1-ジメチルエチル）ジベンゾ（D,F）（1,3,2）-ジオキサホスフェ  
フィン-6-イル}オキシ〕-N,N-ビス〔2-〔{2,4,8,10-テトラキス  
5 （1,1-ジメチルエチル）ジベンゾ（D,F）（1,3,2）-ジオキサホスフェ  
フィン-6-イル}オキシ〕エチル〕エタンアミンなど。

また、ビス（ジアルキルフェニル）ペンタエリスリトールジホス  
ファイトエステルは、下記一般式（1）で示されるスピロ型ないし  
一般式（2）で示されるケージ型のものも使用される。通常はこの  
10 ようなホスファイトエステルを製造する方法から生じる経済的理由  
のために両異性体の混合物が最も多く使用される。



15



20 ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は、水素原子または炭素原子数 1 ないし  
9 のアルキル基、特に分枝のあるアルキル基、なかでも *tert*-ブチル  
基が好ましく、またフェニル基におけるその置換位置は 2, 4, 6 位が  
最も好ましい。好適なホスファイトエステルは、ビス（2,4-ジ-*t*-ブ  
チルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2,6-

ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファ  
イトなどであり、また炭素とリンとが直接結合した構造を持つホス  
フォナイト、例えばテトラキス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) -4, 4'-  
ビフェニレンジホスフォナイトなどの化合物も挙げられる。これら  
5 のうちで3価のリンを含む安定剤が好ましい。これらのリン系安定  
剤は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。

リン系安定剤の配合量は、エチレン (共) 重合体に対して50な  
いし2,000ppm、好ましくは50ないし1,000ppm、さ  
らに好ましくは50ないし600ppm、なお好ましくは50ない  
10 し300ppmである。

フェノール安定剤の含有量 (X) とリン系安定剤の含有量 (Y)  
の合計 (X + Y) は、通常1000ppm以下、好ましくは50な  
いし1000ppm以下、より好ましくは50ないし600ppm、  
さらに好ましくは50ないし300ppmであることが望ましい。  
15 さらに、フェノール安定剤の含有量 (X) の、リン系安定剤の含有  
量 (Y) に対する比 (X / Y) が0以上3以下、好ましくは2以下、  
より好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.1以下であること  
が望ましい。

ここに例示した処方では、 $50 \text{ ppm} \leq X + Y \leq 1,000 \text{ ppm}$   
20 であって、かつ  $0 \leq X / Y \leq 3$  を満たすとより好ましい。これら X  
+ Y および X / Y の値として、それぞれのより好ましい値で置き換  
えることもできる。

ここに例示した処方ではアルミニウムの含有量 (Z) と、フェノ  
ール安定剤の含有量 (X) およびリン系安定剤の含有量 (Y) との

合計 ( $Z + X + Y$ ) は、2,000 ppm以下であることが好ましく、より好ましくは55ないし1,000 ppmで、さらに好ましくは55ないし800 ppmで、特に好ましく55ないし300 ppmである。

5      またここに例示した処方では、フェノール安定剤の含有量 ( $X$ ) およびリン系安定剤の含有量 ( $Y$ ) との合計は、アルミニウムの含有量 ( $Z$ ) に対する比 ( $X + Y / Z$ ) として、0.1ないし10であることが好ましく、2ないし8がより好ましく、2ないし7であることがさらに好ましい。

10      上記処方の場合、エチレン (共) 重合体を高温で成形する際に発生するゲルの数を低く抑えることができ、押し出し成形、例えばインフレーション成形、Tダイ成形、ラミネート成形、押し出しラミネート成形に好適である。

15      別の処方として、本発明のエチレン (共) 重合体に対して、例えば

アルミニウムを1ないし200 ppm、

フェノール系安定剤を50ないし1,000 ppm、および

脂肪酸金属塩を50ないし2,000 ppm含むような処方が挙げられる。

20      ここで上記に例示した1つの処方においては

アルミニウムとしては前述のものが挙げられる。配合量は、アルミニウムの含有量がエチレン (共) 重合体中に1ないし200 ppm、好ましくは1ないし15 ppmであることが好ましい。しかしアルミニウムを15 ppmを超えて200 ppm、好ましくは20



~~p p m から 1 5 0 p p m 含むような系においても、以下に説明する~~

脂肪酸金属塩を用いることで、耐腐食性を保持したまま、上記のような問題が解決される。

アルミニウムの含量は元素分析法によって測定することができる。

- 5 エチレン（共）重合体に含まれるアルミニウムは、その一部または全部がアルミニウムを含む無機塩として含まれていてもよい。このようなアルミニウムを含む無機塩としては、ハイドロタルサイト類が好ましい。

- 10 フェノール系安定剤としては、前述のものが挙げられる。これらのフェノール系安定剤は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。フェノール系安定剤の含有量は、エチレン（共）重合体に対して 5 0 ないし 1, 0 0 0 p p m、好ましくは 5 0 ないし 6 0 0 p p m である。

- 15 脂肪酸金属塩としては前述のものが挙げられ、その量はエチレン（共）重合体に対して 5 0 p p m ないし 2, 0 0 0 p p m、好ましくは 5 0 p p m ないし 1, 0 0 0 p p m 含有されていることが望ましい。ここで、アルミニウムの量が 1 ないし 1 5 p p m である場合、脂肪酸金属塩の含有量は、例えば 7 0 0 ないし 2, 0 0 0 p p m であることがより好ましく、8 0 0 ないし 1, 5 0 0 p p m であることがさらに好ましい。この場合、前述の高温ゲル生成に対する耐性と耐腐食性などのバランスに特に優れている。

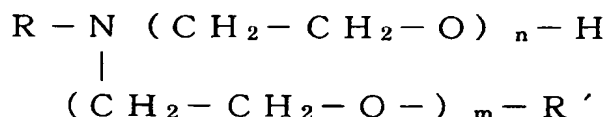
一方アルミニウムが 1 5 を超え 2 0 0 p p m 以下含まれている場合、脂肪酸金属塩は、5 0 ないし 7 0 0 p p m であることが好ましく、5 0 ないし 5 0 0 p p m 以下であることがより好ましい。この場合

にも前述の高温ゲル生成に対する耐性と耐腐食性などのバランスに優れている。

上記処方の場合、エチレン（共）重合体を高温で成形する際に発生するゲルの数を低く抑えることができ、押し出し成形、例えばインフレーション成形、Tダイ成形、ラミネート成形、押し出しラミネート成形に好適である。

また、これ以外に本発明の目的を損なわない範囲で、帯電防止剤、防曇剤、スリップ剤、滑剤、アンチブロッキング剤、核剤、顔料、染料、可塑剤などの添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

10 帯電防止剤あるいは防曇剤としては、下記一般式で表されるポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物、



15 （ここでRは例えば炭素原子数7以上の脂肪族炭化水素基、R'は水素または $-\text{CO}-\text{R}''$ （但しR''は炭素数7以上の脂肪族炭化水素基）、nは1以上の整数、mは1以上の整数。）

モノグリセリド類、ジグリセリド類、トリグリセリド類、ポリグリセリンアルキルエステル化合物、ベタイン系化合物、ポリオキシエチレンアルキレンエーテル化合物、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエートなどのソルビタン系化合物などが挙げられる。

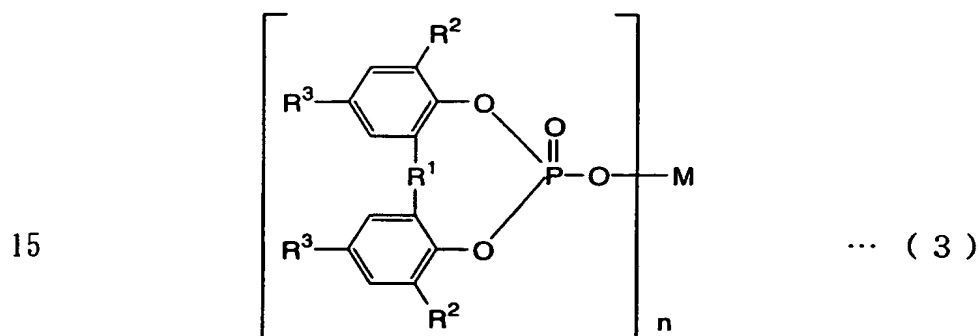
滑剤、スリップ剤としては、オレイルアミド、ステアリルアミド、エルカ酸アミドなどの脂肪酸アミド、エチレンビスステアミドなど

のアルキレンビス脂肪酸アミド、ステアリン酸などの脂肪酸金属塩、パラフィンワックスなどが挙げられる。

アンチブロッキング剤としては、天然または合成  $\text{SiO}_2$  などが挙げられる。

- 5 結晶核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられる。結晶核剤として下記に挙げる芳香族リン酸エステル塩、ベンジリデンソルビトール、芳香族カルボン酸、ロジン系核剤などが例示される。

芳香族リン酸エステル塩としては、下記式 (3) で表される化合物が挙げられる。



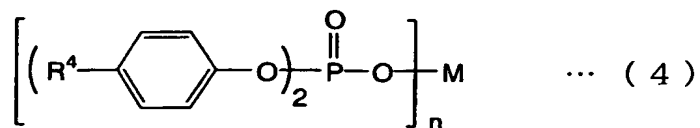
- (式中、 $\text{R}^1$  は酸素原子、硫黄原子または炭素原子数が 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は水素原子または炭素原子数は 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は同種であっても異種であってもよく、 $\text{R}^2$  同士、 $\text{R}^3$  同士または  $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$  とが結合して環状となっていててもよく、 $\text{M}$  は 1 ～ 3 価の金属原子を示し、 $n$  は 1 ～ 3 の整数である。)
- 20

前記一般式 (3) で表される化合物として具体的には、ナトリウ

ム-2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、  
ナトリウム-2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォ  
スフェート、リチウム-2, 2'-メチレン-ビス- (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェ  
ニル) フォスフェート、リチウム-2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-*t*-  
5 ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-エチリデン-ビ  
ス (4-*i*-プロピル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,  
2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、  
リチウム-2, 2'-メチレン-ビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォ  
スフェート、カルシウム-ビス [2, 2'-チオビス (4-メチル-6-*t*-ブチ  
10 ルフェニル) フォスフェート]、カルシウム-ビス [2, 2'-チオビス (4-  
エチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、カルシウム-ビス [2,  
2'-チオビス- (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネ  
シウム-ビス [2, 2'-チオビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェ  
ート]、マグネシウム-ビス [2, 2'-チオビス- (4-*t*-オクチルフェニ  
15 ル) フォスフェート]、ナトリウム-2, 2'-ブチリデン-ビス (4, 6-ジ-メ  
チルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-ブチリデン-ビス  
(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-*t*-オ  
クチルメチレン-ビス (4, 6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナ  
トリウム-2, 2'-*t*-オクチルメチレン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニ  
20 ル) フォスフェート、カルシウム-ビス- (2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-  
ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート)、マグネシウム-ビス [2, 2'-  
メチレン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウ  
ム-ビス [2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフ  
ェート]、ナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-*t*-ブチル

ェニル) フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス (4-エチ  
 ル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム (4, 4'-ジメチ  
 ル-5, 6'-ジ-*t*-ブチル-2, 2'-ビフェニル) フォスフェート、カルシウ  
 ム-ビス [(4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-*t*-ブチル-2, 2'-ビフェニル) フォ  
 5 スフェート]、ナトリウム-2, 2'-エチリデン-ビス (4-*m*-ブチル-6-*t*-  
 ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス  
 (4, 6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレ  
 ン-ビス (4, 6-ジ-エチルフェニル) フォスフェート、カリウム-2, 2'-  
 エチリデン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カル  
 10 シウム-ビス [2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フ  
 オスフェート]、マグネシウム-ビス [2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-  
 ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2, 2'-エチ  
 リデン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、アルミニ  
 ウム-トリス [2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェル) フォス  
 15 フェート] およびアルミニウム-トリス [2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-  
 ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート] およびこれらの2個以上の混  
 合物を例示することができる。特にナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス  
 (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。

芳香族リン酸エステル塩として、下記一般式 (4) で表される化  
 20 合物が挙げられる。

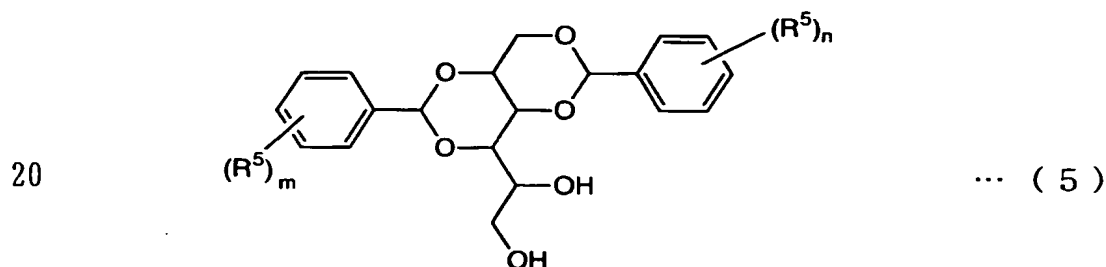


(式中、 $R^4$  は水素原子または炭素原子数が1ないし10の炭化水

素基を示し、Mは1ないし3価の金属原子を示し、nは1ないし3の整数である。)

前記一般式(4)で表される化合物として具体的には、ナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*i*-プロピルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*t*-オクチルフェニル)フォスフェート、カリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、マグネシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、アルミニウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェートおよびこれらの2種以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。

ベンジリデンソルビトールとしては、下記式(5)で表される化合物を挙げることができる。



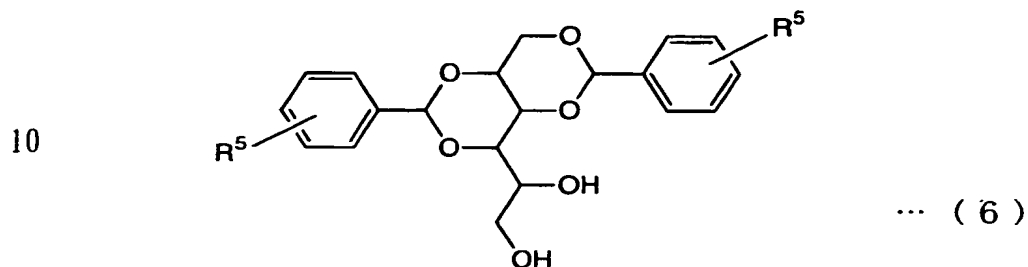
(式中、R<sup>5</sup>は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示し、mおよびnはそれぞれ

れ 0 ～ 5 の整数である。)

前記一般式 (5) で表される化合物として具体的には、1, 3, 2, 4-ジベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチルベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-メチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-エチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-n-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-i-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-n-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-s-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-t-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (2', 4'-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-メトキシベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-エトキシベンジリデン) ソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2-4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-クロルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-p-クロルベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-クロルベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチルベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよび 1, 3, 2, 4-ジ (p-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびこれらの 2 個以上の混合物を例示でき、特

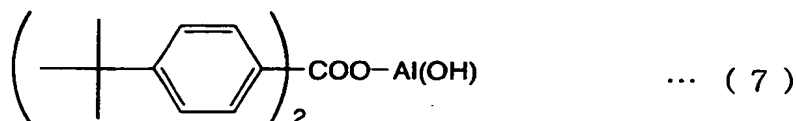
- に 1, 3, 2, 4-ジベンジリデンソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3-p-クロルベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ (p-クロルベンジリデン)ソルビトール  
 5 およびそれらの 2 種以上の混合物が好ましい。

上記のようなベンジリデンソルビトールの中では、下記式 (6) で表される化合物を好ましい例として挙げるができる。



(式中、 $R^5$  は互いに同一でも異なってもよく、メチル基またはエチル基を示す。)

- 15 芳香族カルボン酸としては、下記式 (7) で表されるアルミニウムヒドロキシジパラ t-ブチルベンゾエートなどを挙げるができる。



ロジン系の結晶核剤としては、例えばロジン酸の金属塩があり、ロジン酸の金属塩とは、ロジン酸と金属化合物との反応生成物をいう。ロジン酸としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどの天然ロジン；不均化ロジン、水素化ロジン、脱水素化ロジ



ン、重合ロジン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンなどの各種変性ロジン；前記天然ロジンの精製物、変性ロジンの精製物などを例示できる。なお、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンの調製に用いられる不飽和カルボン酸としては、たとえばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イ  
5 タコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げる  
ことができる。これらの中では、天然ロジン、変性ロジン、天然ロ  
ジンの精製物および変性ロジンの精製物からなる群より選ばれる少  
なくとも一種のロジン酸であることが好ましい。ここで、ロジン酸  
10 は、ピマル酸、サンダラコピマル酸、パラストリン酸、イソピマル  
酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジ  
ヒドロピマル酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン  
酸などから選ばれる樹脂酸を複数含んでいる。

前記ロジン酸と反応して金属塩を形成する金属化合物としては、  
15 ナトリウム、カリウム、マグネシウムなどの金属元素を有し、かつ  
前記ロジン酸と造塩する化合物が挙げられる。具体的には、前記金  
属の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物  
などが挙げられる。

その他の結晶核剤としては、高融点ポリマー、芳香族カルボン酸  
20 や脂肪族カルボン酸の金属塩、無機化合物などを例示できる。

高融点ポリマーとしては、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニ  
ルシクロペンタンなどのポリビニルシクロアルカン、ポリ 3-メチル-  
1-ペンテン、ポリ 3-メチル-1-ブテン、ポリアルケニルシランなどが  
挙げられる。

芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩としては、安息香酸アルミニウム塩、p-t-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。

#### 5     エチレン（共）重合体の用途

本発明に係るエチレン（共）重合体（A 1）はそのままでも各種成形体の素材として用いることができ、未変性の他の重合体（B 1）とブレンドして組成物（C1-1）とすることができ、このエチレン（共）重合体（A 1）および他の重合体（B 1）を含む組成物は、  
10 各種成形体の素材として使用することができる。また本発明に係るエチレン（共）重合体（A 1）は、グラフト変性してグラフト変性エチレン（共）重合体（A1-1）として各種用途に使用することができる。さらにグラフト変性エチレン（共）重合体（A1-1）は、他の重合体（D 1）とブレンドして組成物（C1-2）とすることができ、  
15 エチレン（共）重合体（A 1）は、グラフト変性された重合体（E 1）とブレンドして組成物（C1-3）とすることができ、これらの組成物は各種成形体の素材として使用することができる。

本発明に係るエチレン（共）重合体（A 2）は、そのままでも各種成形体の素材として用いることができ未変性の他の重合体（B 2）とブレンドして組成物（C2-1）とすることができ、このエチレン（共）重合体（A 2）および他の重合体（B 2）を含む組成物は、  
20 各種成形体の素材として使用することができる。また本発明に係るエチレン（共）重合体（A 2）は、グラフト変性してグラフト変性エチレン（共）重合体（A2-1）として各種用途に使用することがで

きる。さらにグラフト変性エチレン（共）重合体（A2-3）は、他の重合体（D2）とブレンドして組成物（C2-2）とすることができ、エチレン（共）重合体（A2）は、グラフト変性された重合体（E2）とブレンドして組成物（C2-3）とすることができ、これらの組成物は各種成形体の素材として使用することができる。

本発明に係るエチレン（共）重合体（A3）は、そのままでも各種成形体の素材として用いることができ未変性の他の重合体（B3）とブレンドして組成物（C3-1）とすることができ、このエチレン（共）重合体（A3）および他の重合体（B3）を含む組成物は、各種成形体の素材として使用することができる。また本発明に係るエチレン（共）重合体（A3）は、グラフト変性してグラフト変性エチレン（共）重合体（A3-1）として各種用途に使用することができる。さらにグラフト変性エチレン（共）重合体（A3-1）は、他の重合体（D3）とブレンドして組成物（C3-2）とすることができ、エチレン（共）重合体（A3）は、グラフト変性された重合体（E3）とブレンドして組成物（C3-3）とすることができ、これらの組成物は各種成形体の素材として使用することができる。

本発明に係るエチレン（共）重合体（A4）は、そのままでも各種成形体の素材として用いることができ未変性の他の重合体（B4）とブレンドして組成物（C4-1）とすることができ、このエチレン（共）重合体（A4）および他の重合体（B4）を含む組成物は、各種成形体の素材として使用することができる。また本発明に係るエチレン（共）重合体（A4）は、グラフト変性してグラフト変性エチレン（共）重合体（A4-1）として各種用途に使用することがで

きる。さらにグラフト変性エチレン（共）重合体（A4-1）は、他の重合体（D4）とブレンドして組成物（C4-2）とすることができ、エチレン（共）重合体（A4）は、グラフト変性された重合体（E4）とブレンドして組成物（C4-3）とすることができ、これらの組成物は各種成形体の素材として使用することができる。

本発明に係るエチレン（共）重合体（A5）は、そのままでも各種成形体の素材として用いることができ未変性の他の重合体（B5）とブレンドして組成物（C5-1）とすることができ、このエチレン（共）重合体（A5）および他の重合体（B5）を含む組成物は、各種成形体の素材として使用することができる。また本発明に係るエチレン（共）重合体（A5）は、グラフト変性してグラフト変性エチレン（共）重合体（A5-1）として各種用途に使用することができる。さらにグラフト変性エチレン（共）重合体（A5-1）は、他の重合体（D5）とブレンドして組成物（C5-2）とすることができ、エチレン（共）重合体（A5）は、グラフト変性された重合体（E5）とブレンドして組成物（C5-3）とすることができ、これらの組成物は各種成形体の素材として使用することができる。

#### エチレン（共）重合体組成物（C1-1）

エチレン（共）重合体組成物（C1-1）は、上記エチレン（共）重合体（A1）と、該（A1）以外の未変性の他の重合体（B1）とからなる。

他の重合体（B1）としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・

~~エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン重合~~  
体などの上記エチレン（共）重合体（A 1）以外のポリオレフィン、  
およびポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、  
ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂が挙げられ、これらのなかで  
5 は、上記エチレン（共）重合体（A 1）以外のエチレン（共）重合  
体（B1-1）が好ましい。

エチレン（共）重合体（B1-1）は、エチレンの単独重合体、また  
はエチレンと炭素原子数 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体  
である。炭素原子数 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、上述し  
10 た炭素原子数 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。

上記エチレン（共）重合体（B1-1）がエチレンと  $\alpha$ -オレフィンの  
共重合体である場合におけるエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとのモル比  
（エチレン /  $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても  
異なるが、一般に 1 / 99 ないし 99 / 1、好ましくは 50 / 50  
15 ないし 95 / 5 である。上記モル比は、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレン  
である場合には、50 / 50 ないし 90 / 10 であることが好まし  
く、 $\alpha$ -オレフィンが炭素原子数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンである場合  
には 80 / 20 ないし 95 / 5 であることが好ましい。

エチレン（共）重合体（B1-1）の 135℃、デカリン中で測定し  
20 た極限粘度は特に制限はないが、0.4 ないし 7 dl / g、好ましく  
は 0.5 ないし 5 dl / g の範囲であることが望ましい。

なお、エチレン（共）重合体（B1-1）は、エチレンおよび炭素原  
子数 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰り返し単位の他  
に、エチレンまたは  $\alpha$ -オレフィンと重合可能な他の化合物から誘導

される繰り返し単位を有していてもよい。

このような他の化合物としては、例えば鎖状ポリエン化合物、環状ポリエン化合物などのポリエン化合物、および環状モノエン化合物が挙げられる。ポリエン化合物は、共役または非共役のオレフィン性二重結合を2個以上有するポリエンであり、鎖状ポリエン化合物の例としては、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、2,4,6-オクタトリエン、1,3,7-オクタトリエン、1,5,9-デカトリエンおよびジビニルベンゼンが挙げられる。

10      また、環状ポリエン化合物の例としては、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、5-エチル-1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン、ジシクロペンタジエン、ジシクロヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、メチルヒドロインデン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネンおよび2-プロペニル-2,5-ノルボルナジエンなどが挙げられる。

20      さらに環状モノエンの例としては、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、テトラシクロデセン、オクタシクロデセンおよびシクロエイコセンなどのモノシクロアルケン；ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5,

~~6-ジメチル-2-ノルボルネン、5,5,6-トリメチル-2-ノルボルネンお~~  
よび 2-ボルネンなどのビシクロアルケン； 2,3,3a,7a-テトラヒドロ-  
4,7-メタノ-1H-インデンおよび 3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタ  
ノ-1H-インデンなどのトリシクロアルケン； 1,4,5,8-ジメタノ-1,2,  
5 3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、ならびに、2-メチル-1,4,  
5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチ  
ル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、  
2-プロピル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナ  
フタレン、2-ヘキシル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オク  
10 タヒドロナフタレン、2-ステアリル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,  
5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジメチル-1,4,5,8-ジメタノ-  
1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-3-エチル-  
1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-  
クロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタ  
15 レン、2-ブロモ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒド  
ロナフタレン、2-フルオロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-  
オクタヒドロナフタレンおよび 2,3-ジクロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,  
3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどのテトラシクロアルケ  
ン；ヘキサシクロ [6,6,1,1<sup>3.6</sup>,1<sup>10.13</sup>,0<sup>2.7</sup>,0<sup>9.14</sup>] ヘプタデセン-4、ペ  
20 ンタシクロ [8,8,1<sup>2.9</sup>,1<sup>4.7</sup>,1<sup>11.18</sup>,0,0<sup>3.8</sup>,0<sup>12.17</sup>] ヘンエイコセン-5、  
オクタシクロ [8,8,0,1<sup>2.9</sup>,1<sup>4.7</sup>,1<sup>11.18</sup>,0<sup>3.8</sup>,0<sup>12.17</sup>] ドコセン-5 などの  
ポリシクロアルケンなどの環状モノエン化合物が挙げられる。

さらにエチレン（共）重合体（B1-1）は、スチレン、置換スチレ  
ンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。このような他の化

合物成分は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。また、このような他の化合物成分の含有量は、通常は 1 ないし 20 モル %、好ましくは 2 ないし 15 モル % である。

エチレン（共）重合体（B1-1）としては、エチレンの単独重合体、  
5 またはエチレンと炭素原子数が 3 ないし 8 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましい。

なお、このエチレン（共）重合体（B1-1）には、上記エチレン（共）重合体（A1）は含まれない。すなわち、エチレン（共）重合体（B1-1）は、 $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したメチル分岐が炭素原子 1,0  
10 00 個当たり 0.1 個以上である。

エチレン（共）重合体（B1-1）は、エチレンを従来公知の方法で単独重合するか、またはエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとを従来公知の方法で共重合することにより得られる。この重合反応は、気相（気相法）で行うこともでき、また液相（液相法）で行うこともできる。

15 エチレン（共）重合体組成物（C1-1）において、エチレン（共）重合体（A1）と他の重合体（B1）との重量比（A1 : B1）は、1 : 99 ないし 99 : 1、好ましくは 10 : 90 ないし 90 : 10 の範囲であることが望ましい。

エチレン（共）重合体組成物（C1-1）は、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン系（共）重合体（A1）ないし（A5）に添加してもよい添加剤として例示したような添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

エチレン（共）重合体組成物（C1-1）は、公知の方法を利用して製造することができ、例えば、下記のような方法で製造することが



できる。

(1) エチレン (共) 重合体 (A 1) と他の重合体 (B 1)、および所望により添加される他成分とを、押出機、ニーダーなどを用いて機械的にブレンドする方法。

5 (2) エチレン (共) 重合体 (A 1) と他の重合体 (B 1)、および所望により添加される他成分とを適当な良溶媒 (例えば; ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの炭化水素溶媒) に溶解し、次いで溶媒を除去する方法。

10 (3) エチレン (共) 重合体 (A 1) と他の重合体 (B 1)、および所望により添加される他成分とを適当な良溶媒にそれぞれ別個に溶解した溶液を調製した後混合し、次いで溶媒を除去する方法。

(4) 上記 (1) ないし (3) の方法を組み合わせて行う方法。

上記のようなエチレン (共) 重合体組成物 (C1-1) は、成形性、  
15 機械的特性に優れている。

#### エチレン (共) 重合体組成物 (C2-1)

エチレン (共) 重合体組成物 (C2-1) は、上記エチレン (共) 重合体 (A 2) と、該 (A 2) 以外の未変性の他の重合体 (B 2) とからなる。

20 他の重合体 (B 2) としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン重合体などの上記エチレン (共) 重合体 (A 2) 以外のポリオレフィン、

およびポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂が挙げられ、これらのなかでは、上記エチレン（共）重合体（A2）以外のエチレン（共）重合体（B2-1）が好ましい。

- 5      エチレン（共）重合体（B2-1）は、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとしては、上述した炭素原子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。

- 10      上記エチレン（共）重合体（B2-1）がエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体である場合におけるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとのモル比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に1/99ないし99/1、好ましくは50/50ないし95/5である。上記モル比は、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである場合には、50/50ないし90/10であることが好ましく、  
15       $\alpha$ -オレフィンが炭素原子数4以上の $\alpha$ -オレフィンである場合には80/20ないし95/5であることが好ましい。

エチレン（共）重合体（B2-1）の135℃、デカリン中で測定した極限粘度は特に制限はないが、0.4ないし7dl/g、好ましくは0.5ないし5dl/gの範囲であることが望ましい。

- 20      なお、エチレン（共）重合体（B2-1）は、エチレンおよび炭素原子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰り返し単位の外に、エチレンまたは $\alpha$ -オレフィンと重合可能な他の化合物から誘導される繰り返し単位を有していてもよい。

このような他の化合物としては、例えば上述したような鎖状ポリ

エン化合物、環状ポリエン化合物などのポリエン化合物、および環状モノエン化合物が挙げられる。

さらにエチレン（共）重合体（B2-1）は、スチレン、置換スチレンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。このような他の化合物成分は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。また、このような他の化合物成分の含有量は、通常は1ないし20モル%、好ましくは2ないし15モル%である。

エチレン（共）重合体（B2-1）としては、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数が3ないし8の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましい。

なお、このエチレン（共）重合体（B2-1）には、上記エチレン（共）重合体（A2）は含まれない。すなわち、エチレン（共）重合体（B2-1）は、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個当たり0.1個以上である。

エチレン（共）重合体（B2-1）は、エチレンを従来公知の方法で単独重合するか、またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを従来公知の方法で共重合することにより得られる。この重合反応は、気相（気相法）で行うこともでき、また液相（液相法）で行うこともできる。

エチレン（共）重合体組成物（C2-1）において、エチレン（共）重合体（A2）と他の重合体（B2）との重量比（A2：B2）は、1：99ないし99：1、好ましくは10：90ないし90：10の範囲であることが望ましい。

エチレン（共）重合体組成物（C2-1）は、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン系（共）重合体（A1）ないし（A5）に添

加してもよい添加剤として例示したような添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

エチレン（共）重合体組成物（C2-1）は、公知の方法を利用して製造することができ、例えばエチレン（共）重合体（A 2）と他の  
5 重合体（B 2）、および所望により添加される他成分とから上記エチレン（共）重合体組成物（C1-1）と同様の方法で製造することができる。

上記のようなエチレン（共）重合体組成物（C2-1）は、成形性、機械的特性に優れている。

#### 10 エチレン（共）重合体組成物（C3-1）

エチレン（共）重合体組成物（C3-1）は、上記エチレン（共）重合体（A 3）と、該（A 3）以外の未変性の他の重合体（B 3）とからなる。

他の重合体（B 3）としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリ  
15 エチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン重合体などの上記エチレン（共）重合体（A 3）以外のポリオレフィン、およびポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、  
20 ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂が挙げられ、これらのなかでは、上記エチレン（共）重合体（A 3）以外のエチレン（共）重合体（B3-1）が好ましい。

エチレン（共）重合体（B3-1）は、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体

である。炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとしては、上述した炭素原子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。

上記エチレン（共）重合体（B3-1）がエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体である場合におけるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとのモル比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に1/99ないし99/1、好ましくは50/50ないし95/5である。上記モル比は、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである場合には、50/50ないし90/10であることが好ましく、 $\alpha$ -オレフィンが炭素原子数4以上の $\alpha$ -オレフィンである場合には80/20ないし95/5であることが好ましい。

エチレン（共）重合体（B3-1）の135℃、デカリン中で測定した極限粘度は特に制限はないが、0.4ないし7dl/g、好ましくは0.5ないし5dl/gの範囲であることが望ましい。

なお、エチレン（共）重合体（B3-1）は、エチレンおよび炭素原子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰り返し単位の他に、エチレンまたは $\alpha$ -オレフィンと重合可能な他の化合物から誘導される繰り返し単位を有していてもよい。

このような他の化合物としては、例えば上述した鎖状ポリエン化合物、環状ポリエン化合物などのポリエン化合物、および環状モノエン化合物が挙げられる。

さらにエチレン（共）重合体（B3-1）は、スチレン、置換スチレンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。このような他の化合物成分は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。また、このような他の化合物成分の含有量は、通常は1ないし20モ

ル%、好ましくは2ないし15モル%である。

エチレン（共）重合体（B3-1）としては、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数が3ないし8の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましい。

- 5     なお、このエチレン（共）重合体（B3-1）には、上記エチレン（共）重合体（A3）は含まれない。すなわち、エチレン（共）重合体（B3-1）は、エチレン（共）重合体（A3）が満たす上記（iA<sub>3</sub>）および（iiA<sub>3</sub>）の要件のうち、少なくとも1つを満たさない。

- 10     エチレン（共）重合体（B3-1）は、エチレンを従来公知の方法で単独重合するか、またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを従来公知の方法で共重合することにより得られる。この重合反応は、気相（気相法）で行うこともでき、また液相（液相法）で行うこともできる。

- 15     エチレン（共）重合体組成物（C3-1）において、エチレン（共）重合体（A3）と他の重合体（B3）との重量比（A3：B3）は、1：99ないし99：1、好ましくは10：90ないし90：10の範囲であることが望ましい。

- 20     エチレン（共）重合体組成物（C3-1）は、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン系（共）重合体（A1）ないし（A5）に添加してもよい添加剤として例示したような添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

エチレン（共）重合体組成物（C3-1）は、公知の方法を利用して製造することができ、例えばエチレン（共）重合体（A3）と他の重合体（B3）、および所望により添加される他成分とから上記エチレン（共）重合体組成物（C1-1）と同様の方法で製造することが

できる。

上記のようなエチレン（共）重合体組成物（C3-1）は、成形性、機械的特性に優れている。

エチレン（共）重合体組成物（C4-1）

- 5      エチレン（共）重合体組成物（C4-1）は、上記エチレン（共）重合体（A4）と、該（A4）以外の未変性の他の重合体（B4）とからなる。

- 他の重合体（B4）としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、  
10   エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン重合体などの上記エチレン（共）重合体（A4）以外のポリオレフィン、およびポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂が挙げられ、これらのなかで  
15   は、上記エチレン（共）重合体（A4）以外のエチレン（共）重合体（B4-1）が好ましい。

- エチレン（共）重合体（B4-1）は、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとしては、上述  
20   した炭素原子数3ないし20  $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。

上記エチレン（共）重合体（B4-1）がエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体である場合におけるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとのモル比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に1/99ないし99/1、好ましくは50/50

ないし 95 / 5 である。上記モル比は、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである場合には、50 / 50 ないし 90 / 10 であることが好ましく、 $\alpha$ -オレフィンが炭素原子数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンである場合には 80 / 20 ないし 95 / 5 であることが好ましい。

- 5 エチレン（共）重合体（B4-1）の 135℃、デカリン中で測定した極限粘度は特に制限されないが、0.4 ないし 7 dl / g、好ましくは 0.5 ないし 5 dl / g の範囲であることが望ましい。

なお、エチレン（共）重合体（B4-1）は、エチレンおよび炭素原子数 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰り返し単位の他に、  
10 エチレンまたは  $\alpha$ -オレフィンと重合可能な他の化合物から誘導される繰り返し単位を有していてもよい。

このような他の化合物としては、例えば上述した鎖状ポリエン化合物および環状ポリエン化合物などのポリエン化合物、および環状モノエン化合物が挙げられる。

- 15 さらにエチレン（共）重合体（B4-1）は、スチレン、置換スチレンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。このような他の化合物成分は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。また、このような他の化合物成分の含有量は、通常は 1 ないし 20 モル%、好ましくは 2 ないし 15 モル%である。

- 20 エチレン（共）重合体（B4-1）としては、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数が 3 ないし 8 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましい。

なお、このエチレン（共）重合体（B4-1）には、上記エチレン（共）重合体（A4）は含まれない。すなわち、エチレン（共）重



~~合体 (B4-1) は、エチレン (共) 重合体 (A 4) が満たす上記 (i-A~~  
4) の要件を満たさない。

エチレン (共) 重合体 (B4-1) は、エチレンを従来公知の方法で  
単独重合するか、またはエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとを従来公知の方  
5 法で共重合することにより得られる。この重合反応は、気相 (気相  
法) で行うこともでき、また液相 (液相法) で行うこともできる。

エチレン (共) 重合体組成物 (C4-1) において、エチレン (共)  
重合体 (A 4) と他の重合体 (B 4) との重量比 (A 4 : B 4) は、  
1 : 99 ないし 99 : 1、好ましくは 10 : 90 ないし 90 : 10  
10 の範囲であることが望ましい。

エチレン (共) 重合体組成物 (C4-1) は、本発明の目的を損なわ  
ない範囲で、エチレン系 (共) 重合体 (A 1) ないし (A 5) に添  
加してもよい添加剤として例示したような添加剤が必要に応じて配  
合されていてもよい。

15 エチレン (共) 重合体組成物 (C4-1) は、公知の方法を利用して  
製造することができ、例えばエチレン (共) 重合体 (A 4) と他の  
重合体 (B 4)、および所望により添加される他成分とから上記エ  
チレン (共) 重合体組成物 (C1-1) と同様の方法で製造することが  
できる。

20 上記のようなエチレン (共) 重合体組成物 (C4-1) は、成形性、  
機械的特性に優れている。

#### エチレン (共) 重合体組成物 (C5-1)

エチレン (共) 重合体組成物 (C5-1) は、上記エチレン (共) 重  
合体 (A 5) と、該 (A 5) 以外の未変性の他の重合体 (B 5) と

からなる。

他の重合体（B 5）としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン重合体などの上記エチレン（共）重合体（A 5）以外のポリオレフィン、およびポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂が挙げられ、これらのなかでは、上記エチレン（共）重合体（A 5）以外のエチレン（共）重合体（B5-1）が好ましい。

エチレン（共）重合体（B5-1）は、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられる。

上記エチレン（共）重合体（B5-1）がエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体である場合におけるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとのモル比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に1/99ないし99/1、好ましくは50/50ないし95/5である。上記モル比は、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである場合には、50/50ないし90/10であることが好ましく、 $\alpha$ -オレフィンが炭素原子数4以上の $\alpha$ -オレフィンである場合には80/20ないし95/5であることが好ましい。

エチレン（共）重合体（B5-1）の135℃、デカリン中で測定した極限粘度は特に制限されないが、0.4ないし7 dl/g、好まし

くは 0.5 ないし 5 d l / g の範囲であることが望ましい。

5      なお、エチレン（共）重合体（B5-1）は、エチレンおよび炭素原子数 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰り返し単位の他に、エチレンまたは  $\alpha$ -オレフィンと重合可能な他の化合物から誘導される繰り返し単位を有していてもよい。

    このような他の化合物としては、例えば上述した鎖状ポリエン化合物、環状ポリエン化合物などのポリエン化合物、および環状モノエン化合物が挙げられる。

10      さらにエチレン（共）重合体（B5-1）は、スチレン、置換スチレンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。このような他の化合物成分は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。また、このような他の化合物成分の含有量は、通常は 1 ないし 20 モル%、好ましくは 2 ないし 15 モル%である。

15      エチレン（共）重合体（B5-1）としては、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数が 3 ないし 8 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましい。

    なお、このエチレン（共）重合体（B5-1）には、上記エチレン（共）重合体（A5）は含まれない。すなわち、エチレン（共）重合体（B5-1）は、エチレン（共）重合体（A5）が満たす上記（i A  
20      s）の要件を満たさない。

    エチレン（共）重合体（B5-1）は、エチレンを従来公知の方法で単独重合するか、またはエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとを従来公知の方法で共重合することにより得られる。この重合反応は、気相（気相法）で行うこともでき、また液相（液相法）で行うこともできる。

エチレン（共）重合体組成物（C5-1）において、エチレン（共）重合体（A 5）と他の重合体（B 5）との重量比（A 5 : B 5）は、1 : 99ないし99 : 1、好ましくは10 : 90ないし90 : 10の範囲であることが望ましい。

- 5      エチレン（共）重合体組成物（C5-1）は、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン系（共）重合体（A 1）ないし（A 5）に添加してもよい添加剤として例示したような添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

- 10      エチレン（共）重合体組成物（C5-1）は、公知の方法を利用して製造することができ、例えばエチレン（共）重合体（A 5）と他の重合体（B 5）、および所望により添加される他成分とから上記エチレン（共）重合体組成物（C1-1）と同様の方法で製造することができる。

- 15      上記のようなエチレン（共）重合体組成物（C5-1）は、成形性、機械的特性に優れている。

#### 成形体

- 20      本発明に係るエチレン（共）重合体（A 1）ないし（A 5）、エチレン（共）重合体組成物（C1-1）ないし（C5-1）からなる成形体として具体的には、ブロー成形体、インフレーション成形体、キャスト成形体、押出ラミ成形体、押出成形体、発泡成形体、射出成形体などが挙げられる。さらに繊維、モノフィラメント、不織布などに使用することができる。

これらの成形体には、エチレン（共）重合体（A 1）ないし（A 5）、エチレン（共）重合体組成物（C1-1）ないし（C5-1）のい

れかのみからなる成形体、エチレン（共）重合体（A 1）ないし（A 5）、エチレン（共）重合体組成物（C1-1）ないし（C5-1）のいずれかからなる部分と、他の樹脂からなる部分とを含む成形体（積層体等）が含まれる。

- 5      以下、エチレン（共）重合体（A 1）ないし（A 5）、エチレン（共）重合体組成物（C1-1）ないし（C5-1）からなる成形体および成形法について、エチレン（共）重合体（A 1）を例に挙げて詳細に説明するが、エチレン（共）重合体（A 2）ないし（A 5）、エチレン（共）重合体組成物（C1-1）ないし（C5-1）についても同様
- 10    である。

#### ブロー成形体

ブロー成形体としては、押出ブロー成形体、射出ブロー成形体などが挙げられる。

- エチレン（共）重合体（A 1）ないし（A 5）は、成形性に優れ、
- 15    機械強度に優れる。この点で特にこのブロー成形体の成形に好適である。

- 押出ブロー成形体は、エチレン（共）重合体（A 1）を樹脂温度 100 ないし 300℃の熔融状態でダイより押出してチューブ状パリソンを形成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後
- 20    空気を吹き込み、樹脂温度 130℃ないし 300℃で金型に着装することにより得ることができる。延伸（ブロー）倍率は、横方向に 1.5 ないし 5 倍程度であることが望ましい。

また、射出ブロー成形体は、上記エチレン（共）重合体（A 1）を樹脂温度 100 ないし 300℃でパリソン金型に射出してパリソ

ンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度 120 ないし 300℃で金型に着装することにより得ることができる。延伸（ブロー）倍率は、縦方向に 1.1 ないし 1.8 倍、横方向に 1.3 ないし 2.5 倍であるであることが望ましい。

ブロー成形体としては、ガソリントank、工業用薬品缶等の大型・中型ブロー品、各種ボトル、チューブなどが挙げられる。

なお、ブロー成形体は、上記エチレン（共）重合体（A1）からなる少なくとも一つの層と、他の樹脂からなる少なくとも一つの層とを有する積層体から形成されていてもよい。他の樹脂は、目的に応じて選択され、例えばナイロン、ポリビニルアルコール、変性ポリオレフィン、ポリプロピレンなどが好ましい。積層体からなるブロー成形体は、共押出成形しても、後から貼り合わせるにより成形してもよい。

#### 15 インフレーション成形体

エチレン（共）重合体（A1）ないし（A5）は、バブル安定性が良いことから、インフレーション成形性に優れ、機械強度に優れる点でインフレーション成形体の成形に好適である。

インフレーション成形体は、例えば、通常 of 空冷インフレーション成形、空冷 2 段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、水冷インフレーション成形などの成形法により得られる。

エチレン（共）重合体（A1）をインフレーション成形することにより得られるフィルム（インフレーション成形体）は、規格袋、重袋、ラップフィルム、ラミ原反、砂糖袋、油物包装袋、水物包装

袋、食品包装用などの各種包装用フィルム；輸液バック、農業用資材などに好適である。

5       なお、インフレーション成形体は、上記エチレン（共）重合体（A 1）からなる少なくとも一つの層と、他の樹脂からなる少なくとも一つの層とを有する積層体から形成されていてもよい。他の樹脂は、目的に応じて選択され、例えばナイロン、ポリビニルアルコール、変性ポリオレフィン、ポリプロピレンなどが好ましい。積層体からなるインフレーション成形体は、共押出成形しても、後から貼り合わせるにより成形してもよい。

10       キャスト成形体

エチレン（共）重合体（A 1）ないし（A 5）は、キャスト成形性に優れ、機械強度に優れる点でキャスト成形体の成形に好適である。

15       エチレン（共）重合体（A 1）からキャスト成形体を製造する際には、従来公知のキャストフィルム押出装置および成形条件を採用することができ、例えば単軸スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、熔融したエチレン（共）重合体をTダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム（未延伸）などに成形することができる。

20       延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を、例えばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法などの公知の延伸方法により延伸して得ることができる。

シートまたは未延伸フィルムを延伸する際の延伸倍率は、二軸延

伸の場合には通常 20 ないし 70 倍程度、また一軸延伸の場合には通常 2 ないし 10 倍程度である。延伸によって、厚み 5 ないし 200  $\mu\text{m}$  程度の延伸フィルムを得ることが望ましい。

また、多層フィルムを製造することもできる。例えば、エチレン  
5 (共) 重合体 (A1) を用いて、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム箔から選ばれたフィルム状物との多層フィルムを製造することができる。この際、前記フィルム状物上にエチレン (共) 重合体 (A1) からなるフィルム状物を押し出し、接合し、同様の条件で冷却引取ることで多層フィルムを製造するこ  
10 とができる。

また、次の方法で多層フィルムを製造することもできる。まず、上述した方法で、エチレン (共) 重合体 (A1) からフィルムを製造する。次いで、このフィルムを、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム箔から選ばれた一種のフィルム状  
15 物と接着剤を介して接合し、多層フィルムを製造する。

上記ポリアミドフィルムとしては、特に制限はないが、具体的には、ナイロン-6、ナイロン-11、ナイロン-66、ナイロン-610 などのフィルムが挙げられる。上記ポリエステルフィルムとしては、特に制限はないが、具体的には、テレフタル酸とエチレングリコールとの縮合ポリエステルであるポリエチレンテレフタレート、テレフタル酸-イソフタル酸-エチレングリコールの共重合ポリエステル、テレフタル酸とシクロヘキサン-1,4-ジメタノールとからなるポリエステルなどのフィルムが挙げられる。上記のポリアミドフィルムおよびポリエステルフィルムは、2 軸延伸されたフィルムであることが



~~好ましい。上記接着剤は、ウレタン系接着剤等の接着剤が好ましい。~~

多層フィルムは、エチレン（共）重合体（A 1）からなるフィルムとポリアミドフィルム、ポリエステルフィルムまたは金属箔とからなる2層構造の多層フィルムであり、さらには、この2層構造を含む3層以上の層構造を有する多層フィルムであってもよい。

上記エチレン（共）重合体（A 1）からなるフィルムは、それ単独で 사용할 ことができるし、また、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルムあるいはアルミニウム箔等の金属箔と接合して多層フィルムとして使用することができる。

10 エチレン（共）重合体（A 1）からなる単層のフィルムは、それ自身各種の包装フィルムとして利用される。特に水産物、農産物等の重量のある水物包装に適する。また、多層フィルムは、ガスバリア性を要求される肉類、菓子類等の食品包装に利用することができる、また、ハム、ソーセージ等の肉類やスープ、マヨネーズ等の液体包装にも利用することができる。

#### 押出ラミ成形体

本発明のエチレン（共）重合体（A 1）ないし（A 5）は、容易に押し出すことが可能で、ネックインが小さいことから、押出ラミ成形性に優れる押出ラミ成形体の成形に好適である。

20 押出ラミ成形体は、基材と、上記のようなエチレン（共）重合体（A 1）層とからなり、このような成形体は基材上にエチレン（共）重合体（A 1）を押出コーティングすることにより得られる。

基材としては、フィルム形成能を有するものであれば特に限定されず、任意の重合体あるいは紙、アルミニウム箔、セロハンなどを

使用することができる。このような重合体としては、例えば、高密度ポリエチレン、中、低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどの  
5 オレフィン系重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリルなどのビニル系重合体；ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-10、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-610、ポリメタキシリレンアジパミドなどのポリアミド；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタ  
10 レート／イソフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリカーボネートなどが挙げられる。

また基材が重合体フィルム（シート）であるときには、この重合体フィルムは、無配向であってもよく一軸または二軸に延伸されて  
15 いてもよい。これらの基材は用途、被包装物により適宜選択することができる。例えば被包装物が腐食しやすい食品である場合には、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデン、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエステルなどの、透明性、剛性、ガス透過抵抗性の優れた樹脂を用いることができる。被包装物  
20 が菓子あるいは繊維包装などである場合には、透明性、剛性、水透過抵抗性の良好なポリプロピレンなどを用いることが好ましい。

押出ラミ成形体は、例えばエチレン（共）重合体（A1）を、基材上にT-ダイで押出コーティングする方法により製造することができる。

また上記のように基材上にエチレン（共）重合体（A 1）を押出  
コーティングする際には、基材に直接エチレン（共）重合体（A  
1）を押出コーティングしてもよく、また基材と該エチレン（共）  
重合体（A 1）との接着力を高めるために、基材に予め公知の方法、  
5 例えば有機チタン系、ポリエチレンイミン系、イソシアネート系な  
どのアンカーコート剤を塗布したり、あるいは接着性ポリオレフィ  
ン、高圧法ポリエチレンなどの下貼樹脂層を設けた後にエチレン  
（共）重合体（A 1）を押出コーティングしてもよい。

基材上にエチレン（共）重合体（A 1）または下貼樹脂を押出コ  
10 ーティングする際の加工温度（Tーダイ下の樹脂温度）は、基材と  
エチレン（共）重合体（A 1）間、または基材と下貼樹脂（接着性  
ポリオレフィン、高圧法ポリエチレンなど）間、下貼樹脂とエチレ  
ン（共）重合体（A 1）間の接着性およびラミネート製品のヒート  
シール性、生産性を考慮して決められるが、好ましくは230ない  
15 し330℃であり、より好ましくは280ないし320℃さらに好  
ましくは285ないし305℃である。

また基材と基材に接する樹脂（下貼樹脂またはエチレン（共）重  
合体（A 1））間の接着性を確保するために、Tーダイから押出し  
た樹脂の溶融膜にオゾンを吹きかけて膜の表面を強制酸化すること  
20 も有効である。

押出コーティングは、好ましくは20ないし300m／分、より  
好ましくは40ないし200m／分の加工速度で行われる。

このような押出ラミ成形体は、各種包装袋、例えば液体スープ、  
漬物、糸こんにゃくなどの水物包装袋；みそ、ジャムなどのペース

ト状物包装袋；砂糖、小麦粉、ふりかけなどの粉末物包装袋；医薬錠剤、顆粒包装袋用途に好適である。

#### 押出成形体

押出成形体としては、パイプ成形体、異形押出成形体、電線被覆  
5 成形体などが挙げられる。

エチレン（共）重合体（A 1）ないし（A 5）は、容易に押し出すことが可能で、熔融時の形状保持性が高いことから、押出成形性に優れる点で押出成形体の成形に好適である。

エチレン（共）重合体（A 1）から押出成形体を製造する際には、  
10 従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、たとえば単軸スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、熔融したエチレン（共）重合体（A 1）をダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム（未延伸）などに成形することができる。

15 押出成形体としては、ガス、上下水道、給湯管等の各種パイプ、電線等の各種被覆、光ファイバーケーブル用スペーサーなどが挙げられる。

#### 発泡成形体

エチレン（共）重合体（A 1）ないし（A 5）は、メルトテンション  
20 ョンが大きいことから発泡性に優れ、均一でかつ高い発泡倍率の発泡体を得ることができる点で発泡成形体の成形に好適である。

発泡成形体は、上記エチレン（共）重合体（A 1）と、発泡剤とを混合し、加熱または減圧して、発泡剤のガス化または分解ガスの発生などにより、樹脂成形体中に気泡を生じさせることにより製造

される。

本発明に係るエチレン（共）重合体（A 1）からなる発泡体の製造方法としては、例えば下記の製造方法が挙げられる。

#### ①押出发泡法

- 5      押出機のホッパーにエチレン（共）重合体（A 1）を入れ、樹脂の融点付近の温度で押出する際に、押出機の途中に設けられた圧入孔から物理型発泡剤を圧入して、所望の形状の口金から押し出すことにより発泡体を連続的に得ることができる。

- 10      物理型発泡剤としては、例えばフロン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの揮発性発泡剤；窒素、空気、水、炭酸ガスなどの無機ガス系発泡剤が挙げられる。また、押出发泡に際し、炭酸カルシウム、タルク、クレー、酸化マグネシウムなどの気泡核形成剤を添加してもよい。

- 15      物理型発泡剤の配合割合は、エチレン（共）重合体（A 1）が100重量部に対し、通常5ないし60重量部、好ましくは10ないし50重量部である。物理型発泡剤の配合割合が少なすぎると、発泡体の発泡性が低下し、逆に、多すぎると、発泡体の強度が低下する。

#### ②熱分解型発泡剤を用いた发泡法

- 20      エチレン（共）重合体（A 1）、アゾジカルボンアミドなどの有機系熱分解型発泡剤、および所望によりその他の添加剤や熱可塑性樹脂を単軸押出機、2軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダーミキサー、ロール等の混練装置を用いて、熱分解型発泡剤の分解温度未満の温度で熔融混練して、発泡性樹脂組成物を作成し、これを一

般にシート状に成形する。次いで、該シートを発泡剤の分解温度以上に加熱して発泡させると発泡体を得ることができる。

有機系熱分解型発泡剤の配合割合は、エチレン（共）重合体（A 1）100重量部に対し、通常1ないし50重量部、好ましくは4  
5 ないし25重量部である。有機系熱分解型発泡剤の配合割合が少なすぎると、発泡体の発泡性が低下し、逆に、多すぎると、発泡体の強度が低下する。

### ③圧力容器中での発泡法

エチレン（共）重合体（A 1）をプレス機や押出機によりシート  
10 状、ブロック状などの形状に成形する。次いで、該成形体を圧力容器内に投入し、物理型発泡剤を十分に樹脂中に溶解させたのち、減圧することにより発泡体を製造することができる。また、該成形体を投入した圧力容器内に、常温で物理型発泡剤を充填させてから加圧し、減圧後、取り出して、オイルバス、オープン等で加熱して発  
15 泡させることも可能である。

またエチレン（共）重合体（A 1）を予め架橋しておけば、架橋発泡体を得ることもできる。一般的に架橋方法としては樹脂中に混合した過酸化物ラジカル発生剤を加熱分解させて架橋させる方法、  
電離性放射線の照射による架橋、多官能モノマー存在下での電離性  
20 放射線照射による架橋、およびシラン架橋などが例示できる。

このような方法により架橋発泡体を得るには、エチレン（共）重合体（A 1）、有機系熱分解型発泡剤、架橋助剤として多官能モノマーおよび他の配合剤を熱分解型発泡剤の分解温度未満の温度で溶解混練して、シート状に成形する。得られた発泡性樹脂組成物シー

- トに電離性放射線を所定量照射して架橋させた後、架橋シートを発  
泡剤の分解温度以上に加熱して発泡させる。電離性放射性としては、  
 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線等を挙げることができる。また、電離性  
放射線による照射架橋にかえて、過酸化物架橋やシラン架橋を行う  
5 ことができる。

発泡成形体は、ロッド状、チューブ状、テープ状、シート状など  
を含む種々の形状とすることができ、緩衝剤、断熱材、湿布剤の基  
材、靴底、スポンジ等として用いられる。

#### 射出成形体

- 10 エチレン（共）重合体（A 1）ないし（A 5）は、流動性に優れ  
ることから高速で射出成形することが可能で、極限粘度が大きいこ  
とから機械強度に優れる点で射出成形体の成形に好適である。

- 射出成形体は、上記エチレン（共）重合体（A 1）を射出成形し  
て得られる。射出成形法としては、通常行われている射出成形法で  
15 あれば特に制限なく用いることができる。

射出成形体としては、日用雑貨品、自動車部品等が挙げられる。

- 上記成形体のうち特にブロー成形体、押し出し成形体、発泡成形  
体、射出成形体などは、剛性に優れるので好ましい。またこれらの  
成形体は、成形体に高い応力がかかった場合まで破壊に耐えられる。  
20 成形体としては、特に押し出し成形体が好ましく、中でもパイプが  
好ましい。

またエチレン（共）重合体（A 2）がコモノマーを有している場  
合には、上記特徴に加えさらに成形体に比較的低い応力が長期間か  
かった場合にも、破壊に耐えうる。すなわち疲労特性に特に優れる。

このため押し出し成形体の場合に特に好ましい。

本発明に係るエチレン（共）重合体（A2）からなる成形体の中では、パイプが好ましい。

#### グラフト変性エチレン（共）重合体

5      グラフト変性エチレン（共）重合体（A1-1）は、エチレン（共）重合体（A1）が極性モノマーでグラフト変性されてなる変性重合体である。グラフト変性エチレン（共）重合体（A1-1）中の極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は0.1ないし50重量%、好ましくは0.2ないし30重量%の範囲内にある。

10      グラフト変性エチレン（共）重合体（A1-1）は、極性の高い素材との接着性に優れ、かつ機械強度に優れ、また各種成形性にも優れるという特徴を有する。

このようなグラフト変性エチレン（共）重合体（A1-1）は、ラジカル開始剤の存在下、上記エチレン（共）重合体（A1）と、後述する  
15      ような極性モノマーとを反応させることにより得ることができる。

グラフト変性エチレン（共）重合体（A2-1）は、エチレン（共）重合体（A2）が極性モノマーでグラフト変性されてなる変性重合体である。グラフト変性エチレン（共）重合体（A2-1）中の極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は0.1ないし  
20      50重量%、好ましくは0.2ないし30重量%の範囲内にある。

グラフト変性エチレン（共）重合体（A2-1）は、極性の高い素材との接着性に優れ、かつ機械強度に優れ、また各種成形性にも優れるという特徴を有する。

このようなグラフト変性エチレン（共）重合体（A2-1）は、ラジ



カル開始剤の存在下、上記エチレン（共）重合体（A2）と、後述するような極性モノマーとを反応させることにより得ることができる。

グラフト変性エチレン（共）重合体（A3-1）は、エチレン（共）重合体（A3）が極性モノマーでグラフト変性されてなる変性重合体である。グラフト変性エチレン（共）重合体（A3-1）中の極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は0.1ないし50重量%、好ましくは0.2ないし30重量%の範囲内にある。

グラフト変性エチレン（共）重合体（A3-1）は、極性の高い素材との接着性に優れ、かつ機械強度に優れ、また各種成形性にも優れるという特徴を有する。

このようなグラフト変性エチレン（共）重合体（A3-1）は、ラジカル開始剤の存在下、上記エチレン（共）重合体（A3）と、後述するような極性モノマーとを反応させることにより得ることができる。

グラフト変性エチレン（共）重合体（A4-1）は、エチレン（共）重合体（A4）が極性モノマーでグラフト変性されてなる変性重合体である。グラフト変性エチレン（共）重合体（A4-1）中の極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は0.1ないし50重量%、好ましくは0.2ないし30重量%の範囲内にある。

グラフト変性エチレン（共）重合体（A4-1）は、極性の高い素材との接着性に優れ、しかも極限粘度が大きいことから機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

このようなグラフト変性エチレン（共）重合体（A4-1）は、ラジカル開始剤の存在下、上記エチレン（共）重合体（A4）と、後述するような極性モノマーとを反応させることにより得ることができる。

グラフト変性エチレン（共）重合体（A5-1）は、エチレン（共）重合体（A5）が極性モノマーでグラフト変性されてなる変性重合体である。グラフト変性エチレン（共）重合体（A5-1）中の極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は0.1ないし50重量%、好ましくは0.2ないし30重量%の範囲内にある。

グラフト変性エチレン（共）重合体（A5-1）は、極性の高い素材との接着性に優れ、かつ機械強度に優れ、また各種成形性にも優れるという特徴を有する。

このようなグラフト変性エチレン（共）重合体（A5-1）は、ラジカル開始剤の存在下、上記エチレン（共）重合体（A5）と、後述するような極性モノマーとを反応させることにより得ることができる。

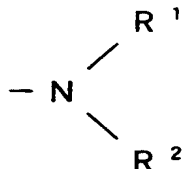
以下グラフト変性エチレン（共）重合体（A1-1）ないし（A5-1）の調製法について、グラフト変性エチレン（共）重合体（A1-1）を例に挙げて詳細に説明するが、グラフト変性エチレン（共）重合体（A2-1）ないし（A5-1）についても同様にして製造することができる。

変性に用いられる極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸またはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

具体的には、水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒド

- ロキシ-3-フェノキシ-プロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、テトラメチロールエタンモノ(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)エチルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル；10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、2-(メタ)アクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1,4-ジオール、グリセリンモノアルコールなどが挙げられる。
- 15 アミノ基含有エチレン性不飽和化合物は、エチレン性二重結合とアミノ基を有する化合物であり、このような化合物としては、次式で表わされるアミノ基または置換アミノ基を少なくとも1種類有するビニル系単量体を挙げることができる。

20



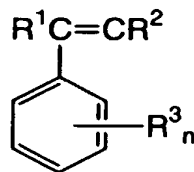
式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 $\text{R}^2$  は、水素原子、炭素原子数1ないし12、好ましくは炭素原子数1ない

し 8 のアルキル基、炭素原子数 6 ないし 12、好ましくは 6 ないし 8 のシクロアルキル基である。なお上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有してもよい。

このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、具体的には、（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類；N-ビニルジエチルアミンおよび N-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類；アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N,N-ジメチルアクリルアミド、および N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアリルアミン系誘導体；アクリルアミドおよび N-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体；p-アミノスチレンなどのアミノスチレン類；6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミドなどが用いられる。

エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物は、1 分子中に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基を少なくとも 1 個以上有するモノマーであり、このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなど、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フマル酸のモノおよびジグリシジルエステル、クロトン酸のモノおよびジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、イタコン酸のモノおよびグリシジルエステル、ブ

- テントリカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、シトラコ  
ン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビシクロ [2.  
2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸 (ナジック酸 <sup>TM</sup>) のモノお  
よびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプ  
5 ト-5-エン-2-メチル-2, 3-ジカルボン酸 (メチルナジック酸 <sup>TM</sup>) の  
モノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびグ  
リシジルエステルなどのジカルボン酸モノおよびアルキルグリシジ  
ルエステル (モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素原  
子数 1 ないし 12)、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジル  
10 エステル、アリルグリシジルーエーテル、2-メチルアリルグリシジル  
エーテル、スチレン-p-グリシジルーエーテル、3, 4-エポキシ-1-ブテ  
ン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3, 4-エポキシ-1-ペンテン、  
3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5, 6-エポキシ-1-ヘキセン、ビ  
ニルシクロヘキセンモノオキシドなどを例示することができる。
- 15 芳香族ビニル化合物としては、例えば下記式で表される化合物が  
挙げられる。



20

上記式において、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、互いに同一でも異なっていて  
もよく、水素原子または炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基を示し、  
具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル  
基が挙げられる。また、 $\text{R}^3$  は炭素原子数 1 ないし 3 の炭化水素基

またはハロゲン原子を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基ならびに塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子などが挙げられる。また、 $n$ は通常は0ないし5、好ましくは1ないし5の整数を示す。

- 5 芳香族ビニル化合物の具体的な例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -クロロスチレン、 $m$ -クロロスチレン、 $p$ -クロロメチルスチレンなどの上記式で表される化合物、および 4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-イソプロペニルピリジン、2-ビニルキノリン、3-ビニルイソキノリン、 $N$ -ビニルカルバゾール、 $N$ -ビニルピロリドンなどが挙げられる。

- 不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、またはこれらの酸無水物またはこれらの誘導体（例えば酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど）が挙げられる。具体的な化合物の例としては、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-

5, 6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどが挙げられる。これらの中では、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。

ビニルエステル化合物の例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、*n*-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、*p*-*t*-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルなどが挙げられる。

上記極性モノマーは、エチレン（共）重合体（A1）100重量部に対して、通常は、1ないし100重量部、好ましくは5ないし80重量部の量で使用される。

ラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などを挙げることができる。有機過酸化物の具体的な例としては、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3、1, 3-ビス（*t*-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）バラレート、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノイル

パーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイドおよび2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、*m*-トルイルパーオキサイドなどを挙げるができる。また、アゾ化合物としてはアゾイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチロニトリルなどを挙げるができる。

このようなラジカル開始剤は、上記エチレン（共）重合体（A1）100重量部に対して、一般には、0.001ないし10重量部の量で使用されることが望ましい。

10 ラジカル開始剤は、そのままエチレン（共）重合体（A1）および極性モノマーと混合して使用することもできるが、このラジカル開始剤を少量の有機溶媒に溶解して使用することもできる。ここで使用される有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく使用することができる。このよう  
15 なる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒドロナフタレンのような脂環族炭化水素系溶媒；クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロ  
20 ルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロルエチレンなどの塩素化炭化水素；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノールおよび *tert*-ブタノールなどのアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶



媒：酢酸エチルおよびジメチルフタレートなどのエステル系溶媒；

ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキシアニソールのようなエーテル系溶媒を挙げることができる。

- 5      またエチレン（共）重合体（A 1）をグラフト変性するに際して、還元性物質を用いてもよい。還元性物質は、得られるグラフト変性エチレン（共）重合体（A1-1）のグラフト量を向上させる作用を有する。

- 10      還元性物質としては、鉄（II）イオン、クロムイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、パラジウムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジンなどのほか、 $-SH$ 、 $SO_3H$ 、 $-NHNH_2$ 、 $-COCH(OH)-$ などの基を含む化合物が挙げられる。

- 15      このような還元性物質としては、具体的には、塩化第一鉄、重クロム酸カリウム、塩化コバルト、ナフテン酸コバルト、塩化パラジウム、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N,N-ジメチルアニリン、ヒドラジン、エチルメルカプタン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などが挙げられる。

- 20      上記の還元性物質は、エチレン（共）重合体（A 1）100重量部に対して、通常は、0.001ないし5重量部、好ましくは0.1ないし3重量部の量で使用される。

エチレン（共）重合体（A 1）のグラフト変性は、従来公知の方法で行うことができ、例えばエチレン（共）重合体（A 1）を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶液に加え、70ないし200℃、好ましくは80ないし190℃の

温度で、0.5ないし15時間、好ましくは1ないし10時間反応させることにより行われる。

エチレン（共）重合体（A1）をグラフト変性する際に用いられる有機溶媒は、エチレン（共）重合体（A1）を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく使用することができる。

このような有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒などが挙げられる。

また、押出機などを使用して、無溶媒で、エチレン（共）重合体（A1）と極性モノマーとを反応させて、グラフト変性エチレン（共）重合体（A1-1）を製造することができる。反応温度は、通常エチレン（共）重合体（A1）の融点以上、具体的には120ないし250℃の範囲である。このような温度条件下における反応時間は、通常0.5ないし10分間である。

#### 15 グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C1-2）

グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C1-2）は、上記グラフト変性エチレン（共）重合体（A1-1）と、未変性の他の重合体（D1）とからなる。

他の重合体（D1）としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン重合体などのポリオレフィン、およびポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂

が挙げられ、これらのなかでは、エチレン（共）重合体（D1-1）が好ましい。このエチレン（共）重合体（D1-1）には、上記エチレン（共）重合体（A 1）が含まれる。

エチレン（共）重合体（D1-1）は、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられる。

上記エチレン（共）重合体（D1-1）がエチレンと  $\alpha$ -オレフィンの共重合体である場合におけるエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとのモル比（エチレン /  $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に 1 / 99 ないし 99 / 1、好ましくは 50 / 50 ないし 95 / 5 である。上記モル比は、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである場合には、50 / 50 ないし 90 / 10 であることが好ましく、 $\alpha$ -オレフィンが炭素原子数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンである場合には 80 / 20 ないし 95 / 5 であることが好ましい。

エチレン（共）重合体（D1-1）は、135℃、デカリン中で測定した極限粘度が、0.4 ないし 7 dl / g、好ましくは 0.5 ないし 5 dl / g の範囲であることが望ましい。

なお、エチレン（共）重合体（D1-1）は、エチレンおよび炭素原子数 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰返し単位の外に、エチレンまたは  $\alpha$ -オレフィンと重合可能な他の化合物から誘導される繰返し単位を有していてもよい。

このような他の化合物としては、例えば上述したような鎖状ポリエン化合物、環状ポリエン化合物などのポリエン化合物、および環

状モノエン化合物が挙げられる。

さらにエチレン（共）重合体（D1-1）は、スチレン、置換スチレンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。このような他の化合物成分は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。また、このような他の化合物成分の含有量は、通常は1ないし20モル%、好ましくは2ないし15モル%である。

エチレン（共）重合体（D1-1）としては、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数3ないし8の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましい。

10 エチレン（共）重合体（D1-1）のうち、エチレン（共）重合体（A1）以外の重合体は、エチレンを従来公知の方法で単独重合するか、またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを従来公知の方法で共重合することにより得られる。この重合反応は、気相（気相法）で行うこともできるし、また液相（液相法）で行うこともできる。

15 エチレン（共）重合体組成物（C1-2）において、グラフト変性エチレン（共）重合体（A1-1）と他の重合体（D1）との重量比（A1-1：D1）は、1：99ないし99：1、好ましくは10：90ないし90：10の範囲であることが望ましい。

グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C1-2）には、本発明  
20 の目的を損なわない範囲で、エチレン系（共）重合体（A1）ないし（A5）に添加してもよい添加剤として例示したような添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C1-2）は、公知の方法を利用して製造することができ、例えばグラフト変性エチレン

~~(共)重合体 (A1-1) と他の重合体、好ましくはエチレン (共) 重合体 (D1-1)、および所望により添加される他成分とから上記エチレン (共) 重合体組成物 (C1-1) と同様の方法で製造することができる。~~

- 5      グラフト変性エチレン (共) 重合体組成物 (C1-2) は、極性の高い素材との接着性に優れ、かつ機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

グラフト変性エチレン (共) 重合体組成物 (C2-2)

- 10      グラフト変性エチレン (共) 重合体組成物 (C2-2) は、上記グラフト変性エチレン (共) 重合体 (A2-1) と、未変性の他の重合体 (D2) とからなる。

- 他の重合体 (D2) としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン重合体などのポリオレフィン、およびポリアミド、ポリエステル、ポリ  
15      アセタール、ポリスチレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂が挙げられ、これらのなかでは、エチレン (共) 重合体 (D2-1) が好ましい。このエチレン (共) 重合体 (D2-1) には、上記エチレン  
20      (共) 重合体 (A2) が含まれる。

エチレン (共) 重合体 (D2-1) は、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数が 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられる。

上記エチレン（共）重合体（D2-1）がエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体である場合におけるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとのモル比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に1/99ないし99/1、好ましくは50/50ないし95/5である。上記モル比は、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである場合には、50/50ないし90/10であることが好ましく、 $\alpha$ -オレフィンが炭素原子数4以上の $\alpha$ -オレフィンである場合には80/20ないし95/5であることが好ましい。

エチレン（共）重合体（D2-1）は、135℃、デカリン中で測定した極限粘度が、0.4ないし7dl/g、好ましくは0.5ないし5dl/gの範囲であることが望ましい。

なお、エチレン（共）重合体（D2-1）は、エチレンおよび炭素原子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰返し単位の他に、エチレンまたは $\alpha$ -オレフィンと重合可能な他の化合物から誘導される繰返し単位を有していてもよい。

このような他の化合物としては、例えば上記のような鎖状ポリエン化合物、環状ポリエン化合物などのポリエン化合物、および環状モノエン化合物が挙げられる。

さらにエチレン（共）重合体（D2-1）は、スチレン、置換スチレンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。このような他の化合物成分は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。また、このような他の化合物成分の含有量は、通常は1ないし20モル%、好ましくは2ないし15モル%である。

エチレン（共）重合体（D2-1）としては、エチレンの単独重合体、

またはエチレンと炭素原子数3ないし8の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましい。

エチレン（共）重合体（D2-1）のうち、エチレン（共）重合体（A）以外の重合体は、エチレンを従来公知の方法で単独重合するか、またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを従来公知の方法で共重合することにより得られる。この重合反応は、気相（気相法）で行うこともできるし、また液相（液相法）で行うこともできる。

エチレン（共）重合体組成物（C2-2）において、グラフト変性エチレン（共）重合体（A2-1）と他の重合体（D）との重量比（A2-1：D2）は、1：99ないし99：1、好ましくは10：90ないし90：10の範囲であることが望ましい。

グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C2-2）には、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン系（共）重合体（A1）ないし（A5）に添加してもよい添加剤として例示したような添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C2-2）は、公知の方法を利用して製造することができ、例えばグラフト変性エチレン（共）重合体（A2-1）と他の重合体、好ましくはエチレン（共）重合体（D2-1）、および所望により添加される他成分とから上記エチレン（共）重合体組成物（C1-1）と同様の方法で製造することができる。

上記のようなグラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C2-2）は、極性の高い素材との接着性に優れ、かつ機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C3-2）

グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C3-2）は、上記グラフト変性エチレン（共）重合体（A3-1）と、未変性の他の重合体（D3）とからなる。

- 5      他の重合体（D3）としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン重合体などのポリオレフィン、およびポリアミド、ポリエステル、ポリ
- 10   アセタール、ポリスチレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂が挙げられ、これらのなかでは、エチレン（共）重合体（D3-1）が好ましい。このエチレン（共）重合体（D3-1）には、上記エチレン（共）重合体（A3）が含まれる。

- エチレン（共）重合体（D3-1）は、エチレンの単独重合体、また
- 15   はエチレンと炭素原子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられる。

- 上記エチレン（共）重合体（D3-1）がエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体である場合におけるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとのモル比
- 20   （エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に1/99ないし99/1、好ましくは50/50ないし95/5である。上記モル比は、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである場合には、50/50ないし90/10であることが好ましく、 $\alpha$ -オレフィンが炭素原子数4以上の $\alpha$ -オレフィンである場合



には 8.0 / 2.0 ないし 9.5 / 5 であることが好ましい。

エチレン（共）重合体（D3-1）は、135℃、デカリン中で測定した極限粘度が、0.4 ないし 7 dl / g、好ましくは 0.5 ないし 5 dl / g の範囲であることが望ましい。

- 5      なお、エチレン（共）重合体（D3-1）は、エチレンおよび炭素原子数 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰り返し単位の他に、エチレンまたは  $\alpha$ -オレフィンと重合可能な他の化合物から誘導される繰り返し単位を有していてもよい。

- 10      このような他の化合物としては、例えば上記のような鎖状ポリエン化合物、環状ポリエン化合物などのポリエン化合物、および環状モノエン化合物が挙げられる。

- 15      さらにエチレン（共）重合体（D3-1）は、スチレン、置換スチレンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。このような他の化合物成分は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。また、このような他の化合物成分の含有量は、通常は 1 ないし 20 モル%、好ましくは 2 ないし 15 モル%である。

エチレン（共）重合体（D3-1）としては、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数が 3 ないし 8 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましい。

- 20      エチレン（共）重合体（D3-1）のうち、エチレン（共）重合体（A3）以外の重合体は、エチレンを従来公知の方法で単独重合するか、またはエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとを従来公知の方法で共重合することにより得られる。この重合反応は、気相（気相法）で行うこともできるし、また液相（液相法）で行うこともできる。

エチレン（共）重合体組成物（C3-2）において、グラフト変性エチレン（共）重合体（A3-1）と他の重合体（D3）との重量比（A3-1：D3）は、1：99ないし99：1、好ましくは10：90ないし90：10の範囲であることが望ましい。

- 5     グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C3-2）には、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン系（共）重合体（A1）ないし（A5）に添加してもよい添加剤として例示したような添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

- 10    グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C3-2）は、公知の方法を利用して製造することができ、例えばグラフト変性エチレン（共）重合体（A3-1）と他の重合体、好ましくはエチレン（共）重合体（D3-1）、および所望により添加される他成分とから上記エチレン（共）重合体組成物（C1-1）と同様の方法で製造することができる。

- 15    上記のようなグラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C3-2）は、極性の高い素材との接着性に優れ、かつ機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

#### グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C4-2）

- 20    グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C4-2）は、上記グラフト変性エチレン（共）重合体（A4-1）と、未変性の他の重合体（D4）とからなる。

他の重合体（D4）としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・

エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン重合  
体などのポリオレフィン、およびポリアミド、ポリエステル、ポリ  
アセタール、ポリスチレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂  
が挙げられ、これらのなかでは、エチレン（共）重合体（D4-1）が  
5 好ましい。このエチレン（共）重合体（D4-1）には、上記エチレン  
（共）重合体（A 4）が含まれる。

エチレン（共）重合体（D4-1）は、エチレンの単独重合体、また  
はエチレンと炭素原子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体  
である。炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとしては、上記  
10 と同様のものが挙げられる。

上記エチレン（共）重合体（D4-1）がエチレンと $\alpha$ -オレフィンの  
共重合体である場合におけるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとのモル比  
（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても  
異なるが、一般に1/99ないし99/1、好ましくは50/50  
15 ないし95/5である。上記モル比は、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレン  
である場合には、50/50ないし90/10であることが好まし  
く、 $\alpha$ -オレフィンが炭素原子数4以上の $\alpha$ -オレフィンである場合  
には80/20ないし95/5であることが好ましい。

エチレン（共）重合体（D4-1）は、135℃、デカリン中で測定  
20 した極限粘度が、0.4ないし7 dl/g、好ましくは0.5ないし  
5 dl/gの範囲であることが望ましい。

なお、エチレン（共）重合体（D4-1）は、エチレンおよび炭素原  
子数3ないし20の $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰り返し単位の他  
に、エチレンまたは $\alpha$ -オレフィンと重合可能な他の化合物から誘導

される繰り返し単位を有していてもよい。

このような他の化合物としては、例えば上記のような鎖状ポリエン化合物、環状ポリエン化合物などのポリエン化合物、および環状モノエン化合物が挙げられる。

5      さらにエチレン（共）重合体（D4-1）は、スチレン、置換スチレンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。このような他の化合物成分は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。また、このような他の化合物成分の含有量は、通常は1ないし20モル%、好ましくは2ないし15モル%である。

10      エチレン（共）重合体（D4-1）としては、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数が3ないし8の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましい。

エチレン（共）重合体（D4-1）のうち、エチレン（共）重合体（A4）以外の重合体は、エチレンを従来公知の方法で単独するか、  
15      またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを従来公知の方法で共重合することにより得られる。この重合反応は、気相（気相法）で行うこともできるし、また液相（液相法）で行うこともできる。

エチレン（共）重合体組成物（C4-2）において、グラフト変性エチレン（共）重合体（A4-1）と他の重合体（D4）との重量比（A4-1：D4）は、1：99ないし99：1、好ましくは10：90ないし90：10の範囲であることが望ましい。

グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C4-2）には、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン系（共）重合体（A1）ないし（A5）に添加してもよい添加剤として例示したような添加剤が

必要に応じて配合されていてもよい。

グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C4-2）は、公知の方法を利用して製造することができ、例えばグラフト変性エチレン（共）重合体（A4-1）と他の重合体、好ましくはエチレン（共）重合体（D4-1）、および所望により添加される他成分とから上記エチレン（共）重合体組成物（C1-1）と同様の方法で製造することができる。

上記のようなグラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C4-2）は、極性の高い素材との接着性に優れ、かつ機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

#### グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C5-2）

グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C5-2）は、上記グラフト変性エチレン（共）重合体（A5-1）と、未変性の他の重合体（D5）とからなる。

他の重合体（D5）としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン重合体などのポリオレフィン、およびポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂が挙げられ、これらのなかでは、エチレン（共）重合体（D5-1）が好ましい。このエチレン（共）重合体（D5-1）には、上記エチレン（共）重合体（A5）が含まれる。

エチレン（共）重合体（D5-1）は、エチレンの単独重合体、また

はエチレンと炭素原子数 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数が 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられる。

上記エチレン（共）重合体（D5-1）がエチレンと  $\alpha$ -オレフィンの  
5 共重合体である場合におけるエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとのモル比  
（エチレン /  $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に 1 / 99 ないし 99 / 1、好ましくは 50 / 50 ないし 95 / 5 である。上記モル比は、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである場合には、50 / 50 ないし 90 / 10 であることが好ましく、  
10  $\alpha$ -オレフィンが炭素原子数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンである場合には 80 / 20 ないし 95 / 5 であることが好ましい。

エチレン（共）重合体（D5-1）は、135℃、デカリン中で測定した極限粘度が、0.4 ないし 7 dl / g、好ましくは 0.5 ないし 5 dl / g の範囲であることが望ましい。

15 なお、エチレン（共）重合体（D5-1）は、エチレンおよび炭素原子数 3 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰り返し単位の他に、エチレンまたは  $\alpha$ -オレフィンと重合可能な他の化合物から誘導される繰り返し単位を有していてもよい。

このような他の化合物としては、例えば上記のような鎖状ポリエン化合物および環状ポリエン化合物などのポリエン化合物、および  
20 環状モノエン化合物が挙げられる。

さらにエチレン（共）重合体（D5-1）は、スチレン、置換スチレンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。このような他の化合物成分は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。ま

た、このような他の化合物成分の含有量は、通常は1ないし20モ  
ル%、好ましくは2ないし15モル%である。

エチレン（共）重合体（D5-1）としては、エチレンの単独重合体、  
またはエチレンと炭素原子数が3ないし8の $\alpha$ -オレフィンとの共重  
5 合体が好ましい。

エチレン（共）重合体（D5-1）のうち、エチレン（共）重合体  
（A5）以外の重合体は、エチレンを従来公知の方法で単独重合す  
るか、またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを従来公知の方法で共重合  
することにより得られる。この重合反応は、気相（気相法）で行う  
10 こともできるし、また液相（液相法）で行うこともできる。

エチレン（共）重合体組成物（C5-2）において、グラフト変性エ  
チレン（共）重合体（A5-1）と他の重合体（D5）との重量比（A5-  
1：D5）は、1：99ないし99：1、好ましくは10：90ない  
し90：10の範囲であることが望ましい。

15 グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C5-2）には、本発明  
の目的を損なわない範囲で、エチレン系（共）重合体（A1）ない  
し（A5）に添加してもよい添加剤として例示したような添加剤が  
必要に応じて配合されていてもよい。

グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C5-2）は、公知の方  
20 法を利用して製造することができ、例えばグラフト変性エチレン  
（共）重合体（A5-1）と他の重合体、好ましくはエチレン（共）重  
合体（D5-1）、および所望により添加される他成分とから上記エチ  
レン（共）重合体組成物（C1-1）と同様の方法で製造することがで  
きる。

グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C5-2）は、極性の高い素材との接着性に優れ、かつ機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

グラフト変性エチレン（共）重合体およびグラフト変性エチレン

5 （共）重合体組成物の用途

上記のようなグラフト変性エチレン（共）重合体（A1-1）ないし（A5-1）、グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C1-2）ないし（C5-2）は、通常のプレス成形、空冷インフレーション成形、空冷2段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、T  
10 ーダイフィルム成形、水冷インフレーション成形などで加工することにより、フィルムを得ることができる。このようにして成形されたフィルムは、透明性、機械的強度に優れ、通常のLLDPEの特徴であるヒートシール性、ホットタック性、耐熱性、良ブロッキング性などを有している。

15 グラフト変性エチレン（共）重合体（A1-1）ないし（A5-1）、グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C1-2）ないし（C5-2）を成形することにより得られるフィルムは、規格袋、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋などの各種包装用フィルムや農業用資材などに好適である。また、ナイロン、ポリエステル、金属箔などに対する接  
20 着性に優れるため、これらの基材と貼り合わせて、多層フィルムとして用いることもできる。

エチレン（共）重合体組成物（C1-3）

エチレン（共）重合体組成物（C1-3）は、エチレン（共）重合体（A1）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E1）とからなる。



グラフト変性エチレン（共）重合体（E 1）は、上記エチレン（共）重合体（B1-1）が、極性モノマーでグラフト変性されてなる変性重合体である。

グラフト変性エチレン（共）重合体（E 1）は、エチレン（共）重合体（B1-1）を用いて上記グラフト変性エチレン（共）重合体（A 1-1）と同様の方法で製造することができる。

このようにして調製されたグラフト変性エチレン（共）重合体（E 1）中における極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は0.1ないし50重量%、好ましくは0.2ないし30重量%の範囲内にある。

エチレン（共）重合体組成物（C1-3）において、エチレン（共）重合体（A 1）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E 1）との重量比（A 1 : E 1）は、1 : 99ないし99 : 1、好ましくは10 : 90ないし90 : 10の範囲であることが望ましい。

エチレン（共）重合体組成物（C1-3）は、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン系（共）重合体（A 1）ないし（A 5）に添加してもよい添加剤として例示したような添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

エチレン（共）重合体組成物（C1-3）は、公知の方法を利用して製造することができ、例えばエチレン（共）重合体（A 1）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E 1）、および所望により添加される他成分とから上記エチレン（共）重合体組成物（C1-1）と同様の方法で製造することができる。

エチレン（共）重合体組成物（C1-3）は、極性の高い材料との接

着性に優れており、かつ機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

エチレン（共）重合体組成物（C2-3）

エチレン（共）重合体組成物（C2-3）は、エチレン（共）重合体（A 2）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E 2）とからなる。

グラフト変性エチレン（共）重合体（E 2）は、上記エチレン（共）重合体（B2-1）が、極性モノマーでグラフト変性されてなる変性重合体である。

グラフト変性エチレン（共）重合体（E 2）は、エチレン（共）重合体（B2-1）を用いて上記グラフト変性エチレン（共）重合体（A 1-1）と同様の方法で製造することができる。

このようにして調製されたグラフト変性エチレン（共）重合体（E 2）中における極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は0.1ないし50重量%、好ましくは0.2ないし30重量%の範囲内にある。

エチレン（共）重合体組成物（C2-3）において、エチレン（共）重合体（A 2）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E 2）との重量比（A 2 : E 2）は、1 : 99ないし99 : 1、好ましくは10 : 90ないし90 : 10の範囲であることが望ましい。

エチレン（共）重合体組成物（C2-3）は、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン系（共）重合体（A 1）ないし（A 5）に添加してもよい添加剤として例示したような添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

エチレン（共）重合体組成物（C2-3）は、公知の方法を利用して

製造することができ、例えばエチレン（共）重合体（A 2）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E 2）、および所望により添加される他成分とから上記エチレン（共）重合体組成物（C1-1）と同様の方法で製造することができる。

- 5      エチレン（共）重合体組成物（C2-3）は、極性の高い材料との接着性に優れており、かつ機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

エチレン（共）重合体組成物（C3-3）

- 10      エチレン（共）重合体組成物（C3-3）は、エチレン（共）重合体（A 3）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E 3）とからなる。

グラフト変性エチレン（共）重合体（E 3）は、上記エチレン（共）重合体（B3-1）が、極性モノマーでグラフト変性されてなる変性重合体である。

- 15      グラフト変性エチレン（共）重合体（E 3）は、エチレン（共）重合体（B3-1）を用いて上記グラフト変性エチレン（共）重合体（A 1-1）と同様の方法で製造することができる。

- 20      このようにして調製されたグラフト変性エチレン（共）重合体（E 3）中における極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は0.1ないし50重量％、好ましくは0.2ないし30重量％の範囲内にある。

エチレン（共）重合体組成物（C3-3）において、エチレン（共）重合体（A 3）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E 3）との重量比（A 3 : E 3）は、1 : 99ないし99 : 1、好ましくは10 : 90ないし90 : 10の範囲であることが望ましい。

エチレン（共）重合体組成物（C3-3）は、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン系（共）重合体（A 1）ないし（A 5）に添加してもよい添加剤として例示したような添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

5      エチレン（共）重合体組成物（C3-3）は、公知の方法を利用して製造することができ、例えばエチレン（共）重合体（A 3）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E 3）、および所望により添加される他成分とから上記エチレン（共）重合体組成物（C1-1）と同様の方法で製造することができる。

10     エチレン（共）重合体組成物（C3-3）は、極性の高い材料との接着性に優れており、かつ機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

#### エチレン（共）重合体組成物（C4-3）

15     エチレン（共）重合体組成物（C4-3）は、エチレン（共）重合体（A 4）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E 4）とからなる。

グラフト変性エチレン（共）重合体（E 4）は、上記エチレン（共）重合体（B4-1）が、極性モノマーでグラフト変性されてなる変性重合体である。

20     グラフト変性エチレン（共）重合体（E 4）は、エチレン（共）重合体（B4-1）を用いて上記グラフト変性エチレン（共）重合体（A 1-1）と同様の方法で製造することができる。

このようにして調製されたグラフト変性エチレン（共）重合体（E 4）中における極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は0.1ないし50重量%、好ましくは0.2ないし

3.0 重量%の範囲内にある。

エチレン（共）重合体組成物（C4-3）において、エチレン（共）重合体（A4）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E4）との重量比（A4：E4）は、1：99ないし99：1、好ましくは10：90ないし90：10の範囲であることが望ましい。

エチレン（共）重合体組成物（C4-3）は、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン系（共）重合体（A1）ないし（A5）に添加してもよい添加剤として例示したような添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

10 エチレン（共）重合体組成物（C4-3）は、公知の方法を利用して製造することができ、例えばエチレン（共）重合体（A4）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E4）、および所望により添加される他成分とから上記エチレン（共）重合体組成物（C1-1）と同様の方法で製造することができる。

15 エチレン（共）重合体組成物（C4-3）は、極性の高い材料との接着性に優れており、かる機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

#### エチレン（共）重合体組成物（C5-3）

20 エチレン（共）重合体組成物（C5-3）は、エチレン（共）重合体（A5）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E5）とからなる。

グラフト変性エチレン（共）重合体（E5）は、上記エチレン（共）重合体（B5-1）が、極性モノマーでグラフト変性されてなる変性重合体である。

グラフト変性エチレン（共）重合体（E5）は、エチレン（共）

重合体 (B5-1) を用いて上記グラフト変性エチレン (共) 重合体 (A 1-1) と同様の方法で製造することができる。

このようにして調製されたグラフト変性エチレン (共) 重合体 (E 5) 中における極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は 0.1 ないし 50 重量 %、好ましくは 0.2 ないし 30 重量 % の範囲内にある。

エチレン (共) 重合体組成物 (C5-3) において、エチレン (共) 重合体 (A 5) とグラフト変性エチレン (共) 重合体 (E 5) との重量比 (A 5 : E 5) は、1 : 99 ないし 99 : 1、好ましくは 10 : 90 ないし 90 : 10 の範囲であることが望ましい。

エチレン (共) 重合体組成物 (C5-3) は、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン系 (共) 重合体 (A 1) ないし (A 5) に添加してもよい添加剤として例示したような添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

エチレン (共) 重合体組成物 (C5-3) は、公知の方法を利用して製造することができ、例えばエチレン (共) 重合体 (A 5) とグラフト変性エチレン (共) 重合体 (E 5)、および所望により添加される他成分とから上記エチレン (共) 重合体組成物 (C1-1) と同様の方法で製造することができる。

エチレン (共) 重合体組成物 (C5-3) は、極性の高い材料との接着性に優れており、かつ機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

#### エチレン (共) 重合体組成物 (C1-3) ないし (C5-3) の用途

上記のようなエチレン (共) 重合体組成物 (C1-3) ないし (C5-

- 3) は、通常のプレス成形、空冷インフレーション成形、空冷2段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、T-ダイフィルム成形、水冷インフレーション成形などで加工することにより、フィルムを得ることができる。このようにして成形されたフィルム
- 5 は、透明性、機械的強度に優れ、通常のLLDPEの特徴であるヒートシール性、ホットタック性、耐熱性、良ブロッキング性などを有している。

- エチレン(共)重合体組成物(C1-3)ないし(C5-3)を成形することにより得られるフィルムは、規格袋、砂糖袋、油物包装袋、水
- 10 物包装袋などの各種包装用フィルムや農業用資材などに好適である。また、ナイロン、ポリエステル、金属箔などに対する接着性に優れるため、これらの基材と貼り合わせて、多層フィルムとして用いることもできる。

## 15 発明の効果

本発明に係るエチレン(共)重合体(A1)ないし(A5)は、成形性および機械強度に優れる。

本発明に係るエチレン(共)重合体組成物(C1-1)ないし(C5-1)は、成形性および機械的強度に優れる。

- 20 本発明に係る成形体は、機械的強度に優れる。

本発明に係るグラフト変性エチレン(共)重合体(A1-1)ないし(A5-1)は、極性の高い素材との接着性に優れ、かつ機械強度に優れ、また各種成形性にも優れる。

本発明に係るグラフト変性エチレン(共)重合体組成物(C1-2)な

いし (C5-2) は、極性の高い素材との接着性に優れ、かつ機械強度に優れ、また各種成形性にも優れる。

- 本発明に係るエチレン(共)重合体組成物 (C1-3) ないし (C5-3) は、極性の高い材料との接着性に優れており、かつ機械強度に優れ、
- 5 また各種成形性にも優れるという特徴を有する。

### 実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 10 (合成例 1)

- 十分に乾燥、アルゴン置換した 500 ml の反応器に、2-tert-ブチルフェノール 7.51 g (50 mmol) と THF (テトラヒドロフラン) 54 ml を仕込み、0℃にてエチルマグネシウムブロミド 18.53 ml (エーテル溶液、3.0 N、55.6 mmol) を 15
- 15 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で 1 時間攪拌した。トルエン 180 ml を加え、100℃に加熱し、エーテルと THF との混合溶液を約 40 ml 留去することで白濁スラリーとした。室温まで冷却後、パラホルムアルデヒド 3.75 g (125 mmol) およびトリエチルアミン 10.45 ml (75 mmol)
- 20 を添加し、88℃にて 1 時間攪拌した。室温まで放冷後、10% 塩酸にてクエンチし、有機層を濃縮してシリカゲルカラムにより精製することで、3-t-ブチルサリチルアルデヒド 6.22 g (収率 70%) を得た。

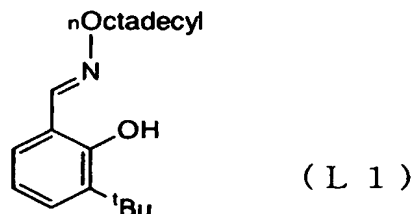
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.42 (s, 9H), 6.94 (t, 1H), 7.25-7.54 (m, 2H), 9.86 (s, 1



H), 11.79 (s, 1H)

十分に窒素置換した 200 ml の反応器にエタノール 80 ml、  
n-オクタデシルアミン 6.06 g (22.5 mmol) および 3-*t*-ブ  
チルサリチルアルデヒド 2.84 g (15.0 mmol) を装入し、酢  
5 酸を少量添加し、室温で 24 時間攪拌を続けた。反応液を減圧濃縮  
して溶媒を除去し、下記式 (L1) で示される黄色結晶の化合物 4.  
56 g (収率 70.7%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0.89 (t, 3H), 1.26 (s, 30H), 1.44 (s, 9H), 1.53-1.75 (m,  
2H), 3.57 (t, 2H), 6.79 (t, 1H), 7.08-7.11 (dd, 1H), 7.26-7.32 (dd, 1H), 8.  
10 32 (s, 1H), 14.22 (1H)



15

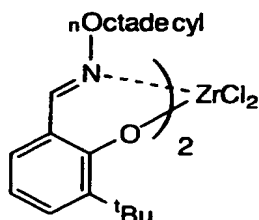
十分に乾燥、アルゴン置換した 100 ml の反応器に、化合物  
(L1) 0.86 g (2.0 mmol) とエーテル 20 ml を仕込み、  
-78℃ に冷却し攪拌した。これに n-ブチルリチウム 1.43 ml  
(n-ヘキサン溶液、1.54 M、2.2 mmol) を 10 分かけて滴  
20 下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で 4 時間攪拌を続け、  
リチウム塩溶液を調製した。この溶液を -78℃ に冷却した  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  錯体 0.38 g (1.0 mmol) の THF 20 ml  
溶液に滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪  
拌を続けた。さらに室温で 15 時間攪拌した後、反応液を溶媒留去

した。得られた固体をエーテル／ヘキサンで再結晶することにより、下記式（C 1）で示される鮮黄色結晶の化合物を0.220 g（収率21.6%）得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0.88 (t, 6H), 1.25 (s, 78H), 1.57 (s, 4H), 3.59 (t, 4H),  
5 6.92 (t, 2H), 7.20-7.26 (dd, 2H), 7.55-7.62 (dd, 2H), 8.15 (s, 1H)

FD-質量分析 : 1018

10



(C 1)

### （合成例 2）

十分に乾燥、窒素置換した1リットルの反応器に、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール9.68 g（58.93 mmol）とTHF 1  
15 00 mlを仕込み、0℃にてエチルマグネシウムブロミド23.00  
ml（エーテル溶液、3.0 N、69.00 mmol）を30分かけて  
滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で1時間攪拌し  
た。トルエン100 mlを加え、95℃に加熱し、エーテル／TH  
Fの混合溶液を留去することで白濁スラリーとした。室温まで冷却  
20 後、トルエン100 ml、パラホルムアルデヒド4.50 g（149.  
90 mmol）およびトリエチルアミン12.50 ml（89.93  
mmol）を添加し、95℃にて2時間攪拌した。室温まで放冷後、  
1 N塩酸300 mlにてクエンチし、有機層を濃縮してシリカゲル  
カラムにより精製することで、3-t-ブチル-5-メチルサリチルアルデ

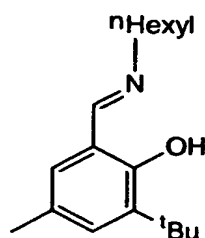
ヒド 7.36 g (収率 65%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.41 (s, 9H), 2.32 (s, 3H), 7.19 (d, 1H), 7.33 (d, 1H), 9.83 (s, 1H), 11.60 (s, 1H)

十分に窒素置換した 200 ml の反応器にエタノール 50 ml、  
5 n-ヘキシルアミン 1.52 g (15.02 mmol) および 3-t-ブチル-5-メチルサリチルアルデヒド 2.86 g (14.90 mmol) を  
装入し、室温で 24 時間攪拌を続けた。反応液を減圧濃縮して溶媒  
を除去することにより、下記式 (L2) で示される黄色液体の化合  
物 4.14 g (収率 100%) を得た。

10  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0.89 (t, 3H), 1.25-1.43 (m, 4H), 1.43 (s, 9H), 1.60-1.77 (m, 2H), 2.28 (s, 3H), 3.56 (t, 2H), 6.89 (s, 1H), 7.11 (d, 1H), 8.27 (s, 1H), 13.94 (s, 1H)

15



(L2)

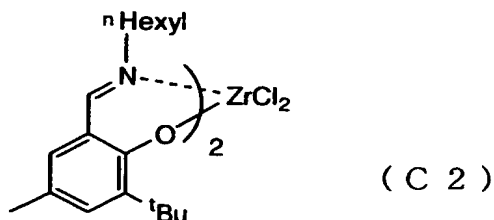
十分に乾燥、アルゴン置換した 300 ml の反応器に、化合物  
(L2) 4.16 g (15.10 mmol) とエーテル 70 ml を仕  
20 込み、 $-78^\circ\text{C}$  に冷却し攪拌した。これに n-ブチルリチウム 9.40  
ml (n-ヘキサン溶液、1.60 M、15.04 mmol) を 30 分  
かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で 4 時間攪  
拌を続け、リチウム塩溶液を調製した。この溶液を  $-78^\circ\text{C}$  に冷却  
した  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  錯体 2.85 g (7.56 mmol) の T

H F 8 0 m l 溶液に滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で 1 5 時間攪拌した後、反応液を溶媒留去した。得られた固体をエーテル 5 0 m l、塩化メチレン 2 0 0 m l で洗浄したのち、ろ液を濃縮し、再度エーテル 2 0 m l で洗浄することにより、下記式 ( C 2 ) で示される黄色粉末の化合物を 4 . 3 0 g ( 収率 8 0 % ) 得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0.74-1.54 (m, 18H), 1.55 (s, 18H), 2.31 (s, 6H), 3.37-3.68 (m, 4H), 6.99 (s, 2H), 7.36 (s, 2H), 8.09 (s, 2H)

FD-質量分析 : 710

10



### 15 ( 合成例 3 )

十分に乾燥、窒素置換した 2 0 0 m l の反応器に、パラクレゾール 3 4 . 1 5 g ( 3 1 6 . 0 m m o l )、アンバーリスト-15E 2 . 5 0 g、トルエン 2 0 m l を仕込み、8 0 °C にて 4-クミルフェノール 1 4 . 4 0 g ( 1 0 . 5 . 0 m m o l ) のトルエン 3 0 m l 溶液を滴下し、1 7 時間攪拌した。室温まで冷却後ヘキサンで洗いながら濾過した後、得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、2-クミル-4-メチルフェノール 1 0 . 5 2 g ( 4 4 % ) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.75 (s, 6H), 2.40 (s, 3H), 7.10-7.30 (m, 8H), 11.17 (s,

1H)

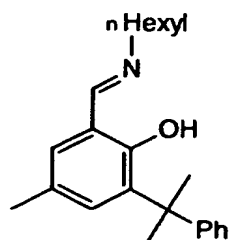
十分に窒素置換した 500 ml の反応器にエチルマグネシウムブ  
ロミド 21.0 ml (エーテル溶液、3.0 N、63.1 mmol) と  
THF 40 ml を仕込み、0℃にて 2-クミル-4-メチルフェノール  
5 13.61 g (60.1 mmol) の THF 20 ml 溶液を1時間か  
けて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で30分攪拌  
した。トルエン 220 ml を加えた後、100℃に加熱し、エーテ  
ル/THF の混合溶液を約 50 ml 留去することで白濁スラリーと  
した。24℃まで冷却後、パラホルムアルデヒド 4.37 g (145.  
10 5 mmol) およびトリエチルアミン 12.0 ml (86.0 mmol  
1) を添加し、90℃にて1時間攪拌した。室温まで放冷後、1  
8% 塩酸 42 ml にてクエンチし、有機層を濃縮した後、得られた  
液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製すること  
により、3-クミル-5-メチルサリチルアルデヒド 14.13 g (収率 9  
15 2%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.75 (s, 6H), 2.40 (s, 3H), 7.10-7.42 (m, 7H), 8.55 (s, 1H), 13.18 (s, 1H)

十分に窒素置換した 100 ml の反応器にエタノール 40 ml、  
n-ヘキシルアミン 1.82 g (18.0 mmol) および 3-クミル-5-  
20 メチルサリチルアルデヒド 3.81 g (15.0 mmol) を装入し、  
室温で3時間攪拌を続けた。反応液を減圧濃縮して溶媒を除去し、  
得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製す  
ることにより、下記式 (L3) で示される化合物 3.97 g (収率 7  
8%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0.85 (t, 3H), 1.27 (s, 6H), 1.52-1.70 (m, 2H), 1.71 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 3.45 (t, 2H), 6.92-7.35 (7H), 8.22 (s, 1H), 13.49 (s, 1H)

5

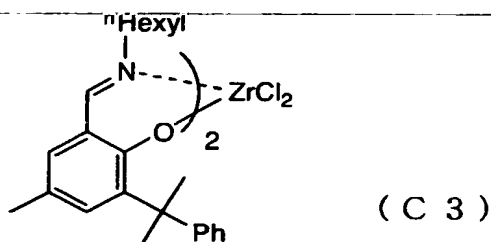


(L 3)

十分に乾燥、アルゴン置換した 50 ml の反応器に、化合物 (L 3) 1.01 g (3.00 mmol) とエーテル 30 ml を仕込み、  
 10 -78℃ に冷却し攪拌した。これに n-ブチルリチウム 2.20 ml (n-ヘキサン溶液、1.57 M、3.45 mmol) をゆっくり滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で 4 時間攪拌を続け、リチウム塩溶液を調製した。この溶液を -78℃ に冷却した  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  錯体 0.622 g (1.65 mmol) の THF 30  
 15 ml 溶液に滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で 15 時間攪拌した後、反応液を溶媒留去した。得られた固体にエーテル 20 ml を加え、スラリーとした後、エーテル 10 ml で洗浄しながらろ過した。ろ液を濃縮し、再度ヘキサン/エーテルで洗浄することにより下記式 (C 3) で示  
 20 される淡黄色粉末の化合物を 0.53 g (収率 42%) 得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0.50-2.00 (m, 34H), 2.25-2.45 (m, 6H), 2.50-2.75 (m, 4H), 6.90-7.55 (m, 14H), 8.85 (s, 2H)

FD-質量分析 : 832

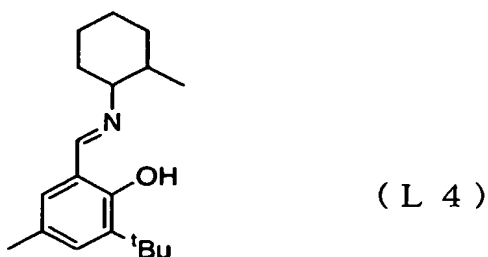


5

## (合成例 4)

十分に窒素置換した 100 ml の反応器にエタノール 30 ml、  
 2-メチルシクロヘキシルアミン 1.72 g (15.19 mmol) お  
 よび 3-*t*-ブチル-5-メトキシサリチルアルデヒド 2.64 g (12.6  
 10 8 mmol) を装入し、室温で 24 時間攪拌を続けた。析出した固体  
 をろ過にて分別し、エタノールで洗浄した後、減圧乾燥すること  
 により、下記式 (L 4) で示される黄色粉末の化合物 2.82 g (収率  
 73%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0.93-1.86 (m, 11H), 1.43 (s, 9H), 3.42 (d, 2H), 3.77 (s,  
 15 3H), 6.60 (d, 1H), 6.96 (d, 1H), 8.25 (s, 1H), 13.71 (bs, 1H)



20

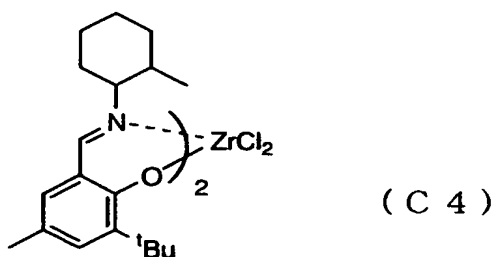
十分に乾燥、アルゴン置換した 100 ml の反応器に、化合物  
 (L 4) 0.91 g (3.00 mmol) とエーテル 20 ml を仕込  
 み、 $-78^\circ\text{C}$  に冷却し攪拌した。これに *n*-ブチルリチウム 2.10 ml  
 1 (*n*-ヘキサン溶液、1.60 M、3.36 mmol) をゆっくり滴

下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で2時間攪拌を続け、  
 リチウム塩溶液を調製した。この溶液を $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却した $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯体 $0.57\text{g}$  ( $1.51\text{mmol}$ )の $\text{THF}$   $20\text{ml}$   
 1 溶液に滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら  
 5 攪拌を続けた。さらに室温で15時間攪拌した後、反応液を溶媒留  
 去した。得られた固体をエーテル  $10\text{ml}$ 、塩化メチレン  $60\text{ml}$   
 で洗浄したのち、ろ液を濃縮し、再度エーテル／ヘキサンで洗浄す  
 ることにより、下記式 (C4) で示される黄色粉末の化合物を  $0.54\text{g}$  (収率  $46\%$ ) 得た。

10  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  :  $0.53-1.85(\text{m}, 22\text{H})$ ,  $1.55(\text{s}, 18\text{H})$ ,  $3.22-3.40(\text{m}, 4\text{H})$ ,  
 $3.80(\text{s}, 6\text{H})$ ,  $6.64-6.67(\text{m}, 2\text{H})$ ,  $7.10-7.26(\text{m}, 2\text{H})$ ,  $7.96(\text{s}, 2\text{H})$

FD-質量分析 : 766

15



#### (実施例1)

充分に窒素置換したステンレス製1リットルオートクレーブにヘ  
 20 プタン  $500\text{ml}$  を装入し、 $50^{\circ}\text{C}$  にして、エチレンで液相および  
 気相を飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム  
 原子換算で  $1.25\text{mmol}$ 、化合物 (C1) を  $0.0002\text{mmol}$   
 1 加え、エチレン圧力  $8\text{kg}/\text{cm}^2\text{-G}$  にて15分間重合を行った。

得られたポリマー懸濁液を少量の塩酸を含む大量のアセトン：メ



タノール = 1 : 1 に加えてポリマーを析出させ、グラスフィルターで濾過し、溶媒を除いた後、メタノールで洗浄した。ポリマーを 80℃ にて 10 時間減圧乾燥した後、28.8 g のエチレン重合体を得た。得られたエチレン重合体の極限粘度は 0.28 dl / g であった。

5 得られたエチレン重合体の物性を表 1 に示す。

(実施例 2)

固体触媒成分の調製：

200℃ で 3 時間乾燥したシリカ 8.5 kg を 33 リットルのトルエンで懸濁状にした後、メチルアルミノキサン溶液 (A1 = 1.42  
10 モル / リットル) 82.7 リットルを 30 分で滴下した。次いで 1.5 時間かけて 115℃ まで昇温し、その温度で 4 時間反応させた。その後 60℃ まで降温し、上澄み液をデカンテーション法によって除去した。得られた固体触媒成分をトルエンで 3 回洗浄した後、トルエンで再懸濁化して固体触媒成分 (1) を得た (全容積 150 リ  
15 ットル)。

このようにして得られた固体触媒成分 (1) の懸濁液 33 ml を 200 ml のガラス製フラスコへ移し、さらにトルエン 42 ml と化合物 (C2) のトルエン溶液 (0.002 mmol / ml) 25 ml とを加え、室温で 2 時間攪拌した。この懸濁液をヘキサン 50 ml  
20 で 2 回洗浄し、ヘキサンを加えて 50 ml の懸濁液として固体触媒成分 (2) を得た。

重合：

十分に窒素置換したステンレス製 1 リットルオートクレーブに、ヘプタン 0.5 リットルを装入し、80℃ にしてエチレンで気相と液

相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム 0.5 mmol、固体触媒成分 (2) を、含有する Zr 原子に換算して 0.0043 mmol 加え、エチレン圧力 8 kg/cm<sup>2</sup>-G にて 40 分間重合を行った。

- 5 得られたポリマー懸濁液をガラスフィルターでろ過し、ヘキサン 500 ml で 2 回洗浄し、80℃ にて 10 時間減圧乾燥した。得られたエチレン重合体は 126.7 g であり、極限粘度は 0.59 dl/g であった。得られたエチレン重合体の物性を表 1 に示す。

(実施例 3)

- 10 実施例 2 において化合物 (C2) に代えて化合物 (C3) を用い、添加量を 0.00075 mmol とし、重合時間を 1 時間としたこと以外は実施例 2 と同様にして重合を行った。得られたエチレン重合体は 146.1 g であり、極限粘度は 0.39 dl/g であった。得られたエチレン重合体の物性を表 1 に示す。

- 15 (実施例 4)

- 実施例 2 において、化合物 (C2) を化合物 (C4) に代え、添加量を 0.0015 mmol に、重合時間を 1 時間に変え、系内に水素とエチレンとの混合ガス (水素/エチレン圧力比 = 0.382) を供給しながら、全圧を 8 kg/cm<sup>2</sup>-G に保持したこと以外は実施例 20 2 と同様にして触媒の調製および重合を行った。得られたエチレン重合体は 33.3 g であり、極限粘度は 0.82 dl/g であった。得られたエチレン重合体の物性を表 1 に示す。

(実施例 5 ないし 7)

エチレンと水素との圧力を変更したこと以外は実施例 4 と同様に

して、エチレン重合体を得た。得られたエチレン重合体の物性を表 1 に示す。

(実施例 8)

実施例 2 で化合物 (C 2) を化合物 (C 4) に代え、添加量を 0.001 mmol、重合時間を 1 時間と変え、系内に水素とエチレンとの混合ガス (水素/エチレン圧力比 = 0.0429) を供給しながら、全圧を 8 kg/cm<sup>2</sup>-G に保持した系内に 1-ヘキセン 40 ml を添加したこと以外実施例 2 と同様にして重合を行った。得られたエチレン共重合体は 133.3 g であり、極限粘度は 2.53 dl/g であり、IR により求めた 1-ヘキセンの含量は 0.8 モル%であった。得られたエチレン共重合体の物性を表 1 に示す。

(実施例 9)

エチレンと水素との圧力を変更し、1-ヘキセンの添加量を変更したこと以外は、実施例 8 と同様にして、エチレン共重合体を得た。得られたエチレン共重合体の物性を表 1 に示す。

(実施例 10)

十分に窒素置換したステンレス製 2 リットルオートクレーブに、ヘキサン 800 ml を装入し、さらに 1-ブテン 200 ml を系内に添加した後、80℃にしてエチレンで気相と液相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム 1.0 mmol、実施例 2 の固体触媒成分の調製において化合物 (C 2) に代えて化合物 (C 4) を用いたこと以外は同じ方法で調製した固体触媒成分 (3) を、Zr 原子に換算して 0.001 mmol 加え、系内に水素とエチレンとの混合ガス (水素/エチレン圧力比 = 0.0456) を供給しながら、

全圧を  $10 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$  に保持し、その圧力で 1 時間重合を行った。

得られたポリマー懸濁液をガラスフィルターでろ過し、ヘキサン  
500 ml で 2 回洗浄し、 $80^\circ\text{C}$  にて 10 時間減圧乾燥した。得ら  
れたエチレン共重合体は  $130.1 \text{ g}$ 、極限粘度は  $2.20 \text{ dl/g}$   
5 であり、IR により求めた 1-ブテンの含量は 1.96 モル%であった。  
得られたエチレン共重合体の物性を表 1 に示す。

(実施例 11 ないし 12)

エチレンと水素との圧力を変更し、1-ブテンの添加量を変更した  
こと以外は、実施例 10 と同様にして、エチレン共重合体を得た。  
10 得られたエチレン共重合体の物性を表 1 に示す。

(実施例 13)

内容積 200 リットルの完全攪拌混合型重合槽に、ヘキサンを 5  
0 リットル/h、実施例 4 で用いた固体触媒成分と同じ固体触媒成  
分を Zr 換算原子に換算して  $0.2 \text{ mmol/h}$ 、トリエチルアルミ  
15 ニウムを  $20 \text{ mmol/h}$ 、エチレンを  $5 \text{ kg/h}$ 、水素を  $40 \text{ N-}$   
リットル/h で連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定に  
なるように重合槽内容物を連続的に拔出しながら、重合温度  $85^\circ\text{C}$ 、  
反応圧  $8.5 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ 、平均滞留時間 2.5 h という条件で重合  
を行った。重合槽から連続的に拔出された内容物は溶媒分離装置で  
20 乾燥してエチレン重合体を得た。得られたエチレン重合体の物性を  
表 1 に示す。

(実施例 14)

表 1 に記載の極限粘度を有するエチレン重合体を得られるように  
水素供給量を変更したこと以外は実施例 13 と同様にして、エチレ

表 1 に記載のコモノマー量および極限粘度を有するエチレン共重合体を得られるように 1-ブテンを 20 kg/h 供給し、エチレン供給量、水素供給量を変更したこと以外は実施例 13 と同様にして、エチレン共重合体を得た。得られたエチレン共重合体の物性を表 1 に示す。

特許第 8 2 1 0 3 7 号公報に記載のチーグラ触媒を用い、M F  
10 R が表 1 に記載となるように水素とエチレンとの混合ガスを調製し  
た以外は、実施例 4 と同様して重合を行い、エチレン重合体を得た。  
得られたエチレン重合体の物性を表 1 に示す。

メタロセン触媒を用いて製造された線状低密度ポリエチレン（商  
15 品名：エボリューＳＰ２０４０、三井化学（株）製）の物性を表１  
に示す。

拘束幾何触媒を用いて製造されたと考えられるポリエチレン（商品名：アフィニティ H F 1 0 3 0、ダウケミカル社製）の物性を表 20 1 に示す。

表 1

	コモノ種	コモノ量 mol%	メルト分岐 /1000C	ヘキサ分岐 /1000C	[η] dl/g	*1	MFR g/10min	Mw/Mn	TREF *2 (%)	TREF *3 (%)	*4 wt%	Tm ℃	*5	密度 g/cm <sup>3</sup>	テカリ可溶 部量 wt%	*6
実施例 1	-	0.0	<0.1	<0.1	0.28	-	-	1.91	-	-	-	-	-	0.984	-	-
実施例 2	-	0.0	<0.1	<0.1	0.59	0.54	600	1.95	-	-	-	-	-	0.982	-	-
実施例 3	-	0.0	<0.1	<0.1	0.39	-	-	1.96	-	-	-	-	-	0.983	-	-
実施例 4	-	0.0	<0.1	<0.1	0.82	0.74	120	3.86	-	-	-	-	-	0.981	-	-
実施例 5	-	0.0	<0.1	<0.1	1.70	1.42	4	3.83	-	-	-	-	-	0.973	-	-
実施例 6	-	0.0	<0.1	<0.1	3.30	2.66	0.15	3.76	-	-	-	-	-	0.954	-	-
実施例 7	-	0.0	<0.1	<0.1	6.56	-	-	3.66	-	-	-	-	-	0.942	-	-
実施例 8	1-ヘキサ	0.8	<0.1	<0.1	2.53	2.15	0.46	3.68	-	6.5	5.3	125.3	127.0	0.941	0.06	0.28
実施例 9	1-ヘキサ	2.0	<0.1	<0.1	2.23	2.05	0.58	3.75	2.2	-	13.8	117.2	119.3	0.929	0.18	0.70
実施例 10	1-7-ヘキサ	2.0	<0.1	<0.1	2.20	1.92	0.83	3.61	2.9	-	14.2	116.8	119.3	0.930	0.15	0.64
実施例 11	1-7-ヘキサ	1.7	<0.1	<0.1	5.22	-	-	3.58	4.3	-	12.2	118.2	119.7	0.922	0.09	1.30
実施例 12	1-7-ヘキサ	3.6	<0.1	<0.1	3.60	3.18	0.06	3.78	0.4	-	-	112.6	117.2	0.912	0.24	3.36
実施例 13	-	0.0	<0.1	<0.1	1.23	1.10	15	3.82	-	-	-	-	-	0.975	-	-
実施例 14	-	0.0	<0.1	<0.1	2.24	1.92	0.82	3.72	-	-	-	-	-	0.964	-	-
実施例 15	1-7-ヘキサ	1.5	<0.1	<0.1	3.33	2.78	0.12	3.78	4.7	-	11.3	117.3	120.0	0.935	0.12	0.43
比較例 1	-	0.0	0.6	<0.1	0.70	0.62	300	2.92	-	-	-	-	-	0.972	-	-
比較例 2	-	0.0	0.3	-	1.83	1.72	1.45	2.64	-	-	-	-	-	0.965	-	-
比較例 3	1-ヘキサ	3.0	0.6	<0.1	1.49	1.42	4	2.14	0.6	-	-	117.0	118.0	0.920	0.38	1.57
比較例 4	1-ヘキサ	0.7	0.1	3.3	1.39	1.61	2.05	2.05	0.2	-	2.8	124.7	128.0	0.941	0.05	0.28

\*1 MFR<1 の場合、1.85×MFR<sup>-0.192</sup> の値、MFR≥1 の場合、1.85×MFR<sup>-0.213</sup> の値

\*2 TREF で、105℃以上の温度で溶出する成分量

\*3 TREF で、106℃以上の温度で溶出する成分量

\*4 ヘキサリンに対して、75℃以下で溶解する成分の、溶出前の共重合体全体に対する割合

\*5 コモノ量 K=0.1~1.5mol% の場合：135.0-10.0K の値    コモノ量 K=1.5~5.5mol% の場合：121.9-1.3K の値

コモノ量 K=5.5~20mol% の場合：139.7-4.5K の値

\*6 MFR≤10g/10 分のとき、80×exp (-100×(d-0.88))+0.1 の値    MFR&gt;10g/10 分のとき、80×(MFR-9)0.26×exp(-100(d-0.88))+0.1 の値

(実施例 16)

内容積 200 リットルの完全攪拌混合型重合槽 2 基と内容積 60 リットルのフラッシュドラムを直列に連結した重合装置を用いてエチレン重合体の製造を行った。

5 固体触媒成分の調製：

200℃で3時間乾燥したシリカ 8.5 kg を 33 リットルのトルエンで懸濁状にした後、メチルアルミノキサン溶液 ( $A1 = 1.42$  モル/リットル) 82.7 リットルを 30 分で滴下した。次いで 1.5 時間かけて 115℃まで昇温し、その温度で 4 時間反応させた。

10 その後 60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーション法によって除去した。得られた固体触媒成分をトルエンで 3 回洗浄した後、トルエンで再懸濁化して固体触媒成分 (4) を得た (全容積 150 リットル)。

このようにして得られた固体触媒成分 (4) の懸濁液 33 ml を  
15 200 ml のガラス製フラスコへ移し、さらにトルエン 42 ml と化合物 (C4) のトルエン溶液 ( $0.002 \text{ mmol/ml}$ ) 25 ml とを加え、室温で 2 時間攪拌した。この懸濁液をヘキサン 50 ml で 2 回洗浄し、ヘキサンを加えて 50 ml の懸濁液として固体触媒成分 (5) を得た。

20 重合：

第 1 重合槽に、ヘキサンを 50 リットル/h、固体触媒成分 (5) を Zr 換算原子に換算して  $0.2 \text{ mmol/h}$ 、トリエチルアルミニウムを  $20 \text{ mmol/h}$ 、エチレンを 6 kg/h、水素を 110 N-リットル/h で連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが

一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出しながら、重合温度 85℃、反応圧 8.5 kg/cm<sup>2</sup>-G、平均滞留時間 2.5 h という条件で重合を行った。

第 1 重合槽から連続的に拔出された内容物は、内圧 0.2 kg/cm<sup>2</sup>-G、65℃に保たれたフラッシュドラムで未反応エチレンおよび水素が実質的に除去される。

その後、该内容物は、ヘキサン 20 リットル/h、エチレン 5 kg/h とともに第 2 重合槽へ連続的に供給され、重合温度 80℃、反応圧 7 kg/cm<sup>2</sup>-G、平均滞留時間 1.5 h という条件で引き続き重合を行った。

第 2 重合槽においても重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出し、该内容物中のヘキサンおよび未反応モノマーを溶媒分離装置で除去、乾燥し重合体を得た。得られた重合体の分析結果および物性を表 2 に示す。

#### 15 (実施例 17)

第 2 重合槽にブテンを 20 kg/h 供給したこと以外は実施例 16 と同様にして重合を行った。製品の分析結果および物性を表 1 に示す。なお、重合量比は第 1 重合槽：第 2 重合槽 = 50 : 50、第 2 重合槽で生成するエチレン共重合体中のブテン量 = 1.5 モル% となるように重合を実施した。得られた重合体の分析結果および物性を表 2 に示す。

#### (実施例 18)

加熱可能な二重管式セパラブルフラスコに、パラキシレン 700 ml、実施例 4 と同様の方法で製造したエチレン単独重合体（極限



粘度：0.72 dl/g、 $M_w/M_n$ ：3.69、密度：0.981 g/cm<sup>3</sup>）と、実施例 11 と同様の方法で製造したエチレン・1-ブテン共重合体（極限粘度：5.22 dl/g、1-ブテン含量：1.7 モル%、 $M_w/M_n$ ：3.58）とが 49：51 となるように混合した重合体試料を 7 g、耐熱安定剤（ヨシトミ製薬製 BHT 重合体試料に対して 0.1 重量%）を添加し、130℃まで 2℃/分で昇温し、130℃で 1 時間保持して重合体試料がパラキシレンに溶解した溶液を得た。この溶液を 3.5 リットルのアセトン中に 1 時間かけて滴下し、ポリマーを析出させ、析出したポリマーを濾取した。得られたポリマーを再度アセトンで洗浄し、60℃にて一昼夜真空乾燥した。得られたエチレン共重合体の分析結果および物性を表 2 に示す。

（比較例 5）

特開平 9-183816 号公報に記載のメタロセン触媒を用い、表 2 に記載したポリマーが得られるようにエチレンと水素との圧力を変更したこと以外は、実施例 16 と同様にして、ポリエチレンを得た。物性を表 2 に示す。

（比較例 6）

チーグラ触媒を用いて製造された高密度ポリエチレン（商品名：ハイゼックス 1700J、三井化学（株）製）の物性を表 2 に示す。

（比較例 7）

チーグラ触媒を用いて製造された高密度ポリエチレン（商品名：ハイゼックス 7700M、三井化学（株）製）の物性を表 2 に示す。

（引張り疲労試験）

実施例 18 で得られたエチレン共重合体および比較例 7 の高密度ポリエチレンについて引張り疲労試験を行った。その結果、実施例 18 で得られたエチレン共重合体が破断に至るまでの回数は 500,000 回であり、比較例 7 の高密度ポリエチレンが破断に至るまでの回数は 20,000 回であった。

なお引張り疲労試験は以下のようにして行った。

実施例 18 で得られたエチレン共重合体および安定剤 (Irganox 1010、Irgafos 168、ステアリン酸カルシウムをそれぞれエチレン共重合体に対して 0.1 重量%) を、190℃、50 rpm にてプラストミルで 5 分間熔融混練し、得られた混練物を素早く 20℃ の冷却プレスにてシート状にした。得られたシート状物を適当な大きさに切り、厚さ 6 mm のスペーサー (30 × 60 mm) を用いて、190℃ でプレス成形した引張り疲労試験用試料とした。比較例 7 の高密度ポリエチレンは製品ペレットを上記と同様にしてスペーサーを用いて、プレス成形して引張り疲労試験用試料とした。

引張り疲労試験用試料は、上記試料を縦横 6 mm 角柱 (長さ 60 mm) に切削して用いた。引張り疲労試験の測定は (80℃、0.5 Hz) は、JIS K 6774 の方法で行った。

結果の評価方法は、10 MPa 前後の実応力となるような条件で 4 点、破断に至るまでの回数を求めて、次いで破断に至るまでの回数を対数にとり、実応力を真数として対数近似にて、実応力が 10 MPa における破断に至るまでの回数を求めた。この回数が多いほど疲労特性に優れる。

237

表 2

	コモノ種	コモノ量 mol%	メチル分岐 /1000C	ヘキシル分岐 /1000C	$[\eta]$ dl/g	*1	MFR g/10min	Mw/Mn	*2 wt%	*3 wt%	*4 wt%	*5 wt%	*6 wt%	*7 wt%	密度 g/cm <sup>3</sup>	C10可 溶部量 wt%	*8
実施例 16	—	0.0	<0.1	<0.1	3.36	3.29	0.05	22.5	—	—	—	—	—	—	0.968	—	—
実施例 17	1-7'7'	0.7	<0.1	<0.1	3.24	3.18	0.06	21.4	0.5	—	9.0	16.2	9.5	1.5	0.957	0.05	0.14
実施例 18	1-7'7'	0.6	<0.1	<0.1	3.01	—	未測定	14.8	—	—	—	—	—	—	0.950	—	—
比較例 5	1-7'7'	0.8	0.6	<0.1	1.76	1.64	1.85	3.3	0.2	—	11.1	10.5	15.3	1.6	0.952	0.06	0.16
比較例 6	—	0.0	0.6	—	1.23	1.10	15	6.0	—	—	—	—	—	—	0.971	—	—
比較例 7	1-7'7'	0.8	0.3	<0.1	3.34	3.29	0.05	18.3	9.7	—	20.0	46.0	20.4	9.4	0.951	0.36	0.17

\*1 MFR<1の場合、 $1.85 \times \text{MFR}^{-0.192}$ の値、MFR $\geq 1$ の場合、 $1.85 \times \text{MFR}^{-0.213}$ の値

\*2 TREF/105℃以上で溶出する成分のうち、GPC-IRで測定したPE換算分子量が500,000以上の成分量

\*3 TREFで、105℃以上の温度で溶出する成分量

\*4 TREFで、106℃以上の温度で溶出する成分量

\*5 PXに対して、75℃以下で溶解する成分のうち、PE換算分子量が10,000以上の割合

\*6 PXに対して、75℃以下で溶解する成分の、溶出前の共重合体全体に対する割合

\*7 PXに対して、75℃以下で溶解する成分のうち、PE換算分子量が10,000以上の成分の、溶出前共重合体全体に対する割合

\*8  $\text{MFR} \leq 10\text{g}/10\text{分}$ のとき、 $80 \times \exp(-100 \times (d-0.88)) + 0.1$ の値  $\text{MFR} > 10\text{g}/10\text{分}$ のとき、 $80 \times (\text{MFR}-9) \times 0.26 \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1$ の値

表 2 (続き)

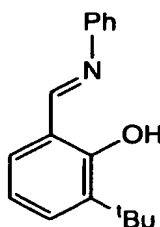
	I成分 (共) 重合体 (A2-1) 相当品					I成分 (共) 重合体 (A2-2) 相当品						
	モノマー種	モノマー量 mol%	メチル分岐 /1000C	ヘキシル分岐 /1000C	[η] dl/g	混合比 wt%	モノマー種	モノマー量 mol%	メチル分岐 /1000C	ヘキシル分岐 /1000C	[η] dl/g	混合比 wt%
実施例 16	—	—	<0.1	<0.1	0.83	50	—	—	<0.1	<0.1	5.89	50
実施例 17	—	—	<0.1	<0.1	0.78	50	1-7' 7''	0.7	<0.1	<0.1	5.70	50
実施例 18	—	—	<0.1	<0.1	0.72	49	1-7' 7''	1.7	<0.1	<0.1	5.22	51
比較例 5	—	—	0.8	<0.1	1.20	50	1-7' 7''	0.8	0.5	<0.1	2.23	50
比較例 6	—	—	0.4	<0.1	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 7	—	—	0.6	<0.1	0.7	50	1-7' 7''	0.8	0.2	<0.1	5.93	50

(A1-2) 成分相当品の分岐、[ $\eta$ ] は、全体の値、(A2-1) 相当品の値、(A2-2) 相当品の混合比より計算で求めた。

## (合成例 5)

十分に窒素置換した 100 ml の反応器にエタノール 40 ml、  
アニリン 0.71 g (7.62 mmol) および 3-*t*-ブチルサリチル  
アルデヒド 1.35 g (7.58 mmol) を装入し、室温で 24 時  
5 間攪拌を続けた。反応液を減圧濃縮して溶媒を除去し、再度エタノール 40 ml を加えて室温で 12 時間攪拌を続けた。この反応液を減圧濃縮して下記式 (L 5) で示される橙色オイルの化合物を 1.83 g (7.23 mmol、収率 95%) 得た。

10



(L 5)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.47 (s, 9H), 6.88 (dd, 1H), 7.24–7.31 (m, 4H), 7.38–7.  
15 46 (m, 3H), 8.64 (s, 1H), 13.95 (s, 1H)

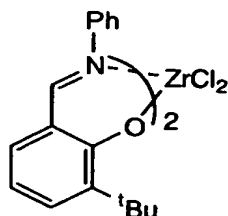
IR (neat) : 1575, 1590, 1610  $\text{cm}^{-1}$

FD-質量分析 : 253

十分に乾燥、アルゴン置換した 200 ml の反応器に化合物 (L  
5) 1.53 g (6.04 mmol) とテトラヒドロフラン 60 ml  
20 を仕込み、 $-78^\circ\text{C}$  に冷却し攪拌した。これに *n*-ブチルリチウム 4.  
1 ml (1.55 mmol/ml *n*-ヘキサン溶液、6.34 mmol)  
を 5 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、さら  
に室温で 4 時間攪拌した。これにテトラヒドロフラン 10 ml を加  
えた混合溶液を、 $-78^\circ\text{C}$  に冷却した四塩化ジルコニウム 0.70

g (純度 99.9% 品、3.02 mmol) のテトラヒドロフラン 30 ml 溶液に徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温した。室温で 2 時間攪拌した後、還流下 4 時間攪拌を続けた。

この反応液を減圧濃縮し、析出した固体を塩化メチレン 50 ml  
5 で洗浄し、ガラスフィルターで不溶物を除去した。ろ液を減圧濃縮し、析出した固体をジエチルエーテル 30 ml で溶解した後、窒素下、 $-20^{\circ}\text{C}$  で 1 日静置すると、黄色の結晶が析出した。固体をろ別し、ヘキサンで洗浄後、減圧乾燥させることにより下記式 (C 5) で示される蛍黄色結晶の化合物を 1.09 g (1.63 mmol、  
10 収率 54%) 得た。



(C 5)

15

## (合成例 6)

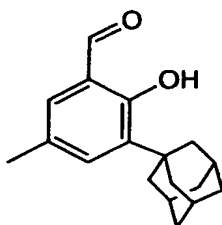
十分に乾燥、アルゴン置換した 100 ml の反応器に、2-(1-アダマンチル)-4-メチル-フェノール 6.19 g (25.28 mmol) とテトラヒドロフラン 22 ml を仕込み、 $0^{\circ}\text{C}$  にてエチルマグネシウムブロミド 28 ml (エーテル溶液、0.99 N、27.81 mmol) を 15 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で 1 時間攪拌した。トルエン 170 ml を加え、 $100^{\circ}\text{C}$  に加熱することで白濁スラリーとした。 $50^{\circ}\text{C}$  まで冷却後、パラホルムアルデヒド 2.00 g (66.7 mmol) およびトリエチルアミン 5.

20

3 m l ( 3 . 7 9 m m o l ) を添加し、 8 2 ℃ にて 1 時間攪拌した。

室温まで放冷後、 1 0 % 塩酸にてクエンチし、有機層を濃縮して析出する固体を減圧乾燥して、下記式 ( p 6 ) で示される黄色固形物を 5 . 7 8 g ( 収率 8 5 % ) 得た。

- 5      $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 11. 6 (s, 1H, OH), 9. 8 (s, 1H, CHO), 7. 5-7. 0 (m, 2H, aryl), 2. 3 (s, 3H, Me), 2. 2-1. 8 (s, 16H, adamantyl).



( p 6 )

- 10     十分に乾燥、アルゴン置換した 3 0 0 m l の反応器に、化合物 ( p 6 ) 4 . 8 4 g ( 1 7 . 9 m m o l ) 、エタノール 1 4 5 m l およびテトラヒドロフラン 2 0 m l を仕込み、アニリン 1 . 6 7 g ( 1 7 . 9 m m o l ) のエタノール溶液 ( 1 0 m l ) を室温にて滴下した。
- 15     6 5 ℃ に加熱し 7 時間攪拌した後、室温に戻した。さらにアセトンドライアイスにて冷却し、析出した固体をろ過にて分別した。この固体を冷メタノールで洗浄した後、減圧乾燥することにより、下記式 ( L 6 ) で示されるオレンジ色粉末 4 . 0 0 g ( 収率 6 5 % ) を
- 20     得た。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 13. 7 (s, 1H, OH), 8. 6 (s, 1H, N=CH), 7. 5-7. 0 (m, 7H, aryl), 2. 3 (s, 3H, Me), 2. 2, 2. 1, 1. 8 (s, 16H, adamantyl)

FD-質量分析 : 345



(L 6)

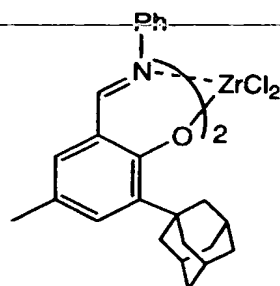
5

十分に乾燥、アルゴン置換した100 mlの反応器に、化合物 (L 6) 1.00 g (2.90 mmol) とジエチルエーテル20 ml を仕込み、 $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却し攪拌した。これに n-ブチルリチウム 1.89 ml (n-ヘキサン溶液、1.61 N、3.04 mmol) を10 0分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で4時間攪拌を続け、リチウム塩溶液を調製した。この溶液を $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却した四塩化ジルコニウム0.33 g (1.42 mmol) のジエチルエーテル20 ml 溶液に滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で15時間攪拌した15 後反応液を溶媒留去した。得られた固体をガラスフィルターで不溶物を分別した。ろ液をジクロロメタン40 ml で溶解し、溶解液中の不溶物を取り除いた後、溶解液を減圧濃縮する。得られた固体をジクロロメタン-ヘキサン混合溶液にて再溶解させ、析出してくる固体を減圧乾燥させることにより下記式 (C 6) で示される黄緑色20 粉末の化合物2を0.13 g (収率11%) 得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 8.1 (s, 2H,  $\text{N}=\text{CH}$ ), 7.4-6.8 (m, 14H, aryl), 2.4-1.6 (m, 38H, Me and adamantyl).

FD-質量分析 : 850





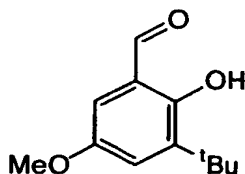
(C 6)

5

## (合成例 7)

十分に乾燥、アルゴン置換した 100 ml の反応器に、2-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール 4.51 g (25 mmol) とテトラヒドロフラン 22 ml を仕込み、0℃にてエチルマグネシウムブロミド 28 ml (エーテル溶液、0.99 N、27.81 mmol) を 15 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で 1 時間攪拌した。トルエン 170 ml を加え、100℃に加熱することで白濁スラリーとした。50℃まで冷却後、パラホルムアルデヒド 2.00 g (66.7 mmol) およびトリエチルアミン 5.3 ml (3.79 mmol) を添加し、82℃にて 1 時間攪拌した。室温まで放冷後、10%塩酸にてクエンチし、有機層を濃縮して析出する固体を減圧乾燥して、下記式 (p 7) で示される黄色固形物を 4.17 g (収率 80%) 得た。

20

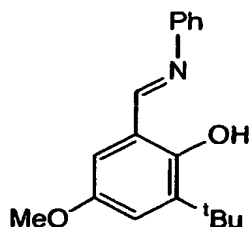


(p 7)

十分に乾燥、アルゴン置換した 300 ml の反応器に、化合物

(p 7) 3.75 g (18 mmol)、エタノール 145 ml および  
テトラヒドロフラン 20 ml を仕込み、アニリン 1.67 g (17.  
9 mmol) のエタノール溶液 (10 ml) を室温にて滴下した。  
65℃に加熱し7時間攪拌した後、室温に戻した。さらにアセトン  
5 ードライアイスにて冷却し、析出した固体をろ過にて分別した。こ  
の固体を冷メタノールで洗浄した後、減圧乾燥することにより、下  
記式 (L 7) で示されるオレンジ色粉末 4.08 g (収率 80%) を  
得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.40 (s, 9H), 3.70 (s, 3H), 6.60-7.50 (m, 7H), 8.5 (s, 1  
10 H), 13.60 (s, 1H)



(L 7)

15

十分に乾燥、アルゴン置換した 100 ml の反応器に、化合物  
(L 7) 0.64 g (2.26 mmol) とジエチルエーテル 20 ml  
1 を仕込み、-78℃に冷却し攪拌した。これに n-ブチルリチウム  
1.40 ml (n-ヘキサン溶液、1.61 M、2.26 mmol) を 5  
20 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で4時間  
攪拌を続け、リチウム塩溶液を調製した。この溶液を、-78℃に  
冷却した  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  錯体 0.42 g (1.10 mmol) の  
THF 20 ml 溶液にゆっくり滴下した。滴下終了後、ゆっくりと  
室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で15時間攪拌し

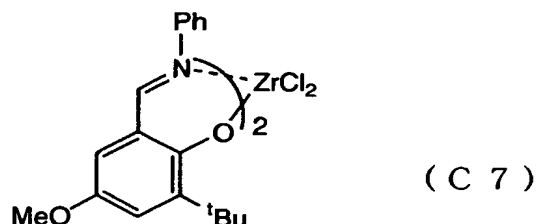
た後、反応液を溶媒留去した。得られた固体を塩化メチレン 50 ml で溶解し、不溶物をガラスフィルターで除去した。ろ液を減圧濃縮し、析出した固体を塩化メチレンとヘキサンで再沈し、減圧乾燥させることにより下記式 (C 7) で示される黄緑色粉末の化合物を 5 0.25 g (0.34 mmol、収率 31%) 得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.20-1.60 (m, 18H), 3.66-3.86 (m, 6H), 6.50-7.50 (m, 14H), 8.05-8.20 (m, 2H)

FD-質量分析 : 726 ( $\text{M}^+$ )

元素分析 : Zr; 12.4% (12.6)

10



# 15 (実施例 19)

十分に窒素置換したステンレス製 1 リットルオートクレーブに、ヘプタン 500 ml を装入し、75℃にして、エチレンで、液相および気相を飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1.25 mmol、合成例 5 で合成した化合物 (C 20 5) を 0.0001 mmol を加え、エチレン圧力 8 kg/cm<sup>2</sup>-G にて 15 分間重合を行った。

得られたポリマー懸濁液に少量の塩酸を含む 1.5 リットルのメタノールを加えてポリマーを析出させ、ガラスフィルターで濾過し、溶媒を除いた後、メタノールで洗浄し、80℃にて 10 時間減圧乾

5 燥し、7.08 gのエチレン重合体を得られた。同一操作を7回行い、得られたエチレン重合体を熔融混練して試料とした。各7回の操作で得られた重合体がほぼ同一であることは、熔融混練前にそれぞれの極限粘度を測定することにより確認した。物性測定結果を表3に示す。

(実施例20)

10 実施例19の重合において、化合物(C5)に代えて合成例7で合成した化合物(C7)を用い、重合温度を50℃に変更したこと以外は同様にして重合を行った結果、8.00 gのエチレン重合体を得られた。同一操作を6回行い、得られたエチレン重合体を熔融混練して試料とした。各6回の操作で得られた重合体がほぼ同一であることは、熔融混練前にそれぞれの極限粘度を測定することにより確認した。物性測定結果を表3に示す。

(実施例21)

15 実施例19の重合において、化合物(C5)に代えて合成例6で合成した化合物(C6)を用い、化合物(C6)の添加量を0.0005 mmolとし、重合温度を50℃に変更したこと以外は同様にして重合を行った結果、12.25 gのエチレン重合体を得られた。同一操作を4回行い、得られたエチレン重合体を熔融混練して試料  
20 とした。各4回の操作で得られた重合体がほぼ同一であることは、熔融混練前にそれぞれの極限粘度を測定することにより確認した。物性測定結果を表3に示す。

(実施例22)

充分に窒素置換したステンレス製1リットルのオートクレーブに、

ヘプタン 400 ml、1-ブテン 100 ml を装入した後、エチレンで全圧が  $8 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$  になるように加圧した。その後、重合器を  $75^\circ\text{C}$  まで昇温し、そこへメチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1.25 mmol、合成例 5 で合成した化合物 (C5) を 0.50001 mmol を加え、15 分間重合を行った。

重合を少量のイソブチルアルコールで停止した後、得られたポリマー懸濁液を少量の塩酸を含む 1.5 リットルのメタノールに加えてポリマーを析出させた。析出したポリマーを、グラスフィルターで濾別し、溶媒を除いた後、メタノールで洗浄し、 $80^\circ\text{C}$  にて 10 時間減圧乾燥した。得られたエチレン共重合体は 5.68 g であり、極限粘度は  $2.05 \text{ dl/g}$  であった。IR により測定した 1-ブテン含量は 2.20 モル%であり、GPC により測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) の値は 15.36 であった。物性測定結果を表 3 に示す。

(実施例 23)

15 実施例 22 の重合において、化合物 (C5) に代えて、合成例 6 で合成した化合物 (C6) を用いたこと以外は同様にして重合を行った。その結果、得られたエチレン共重合体は 6.40 g であり、極限粘度は  $4.86 \text{ dl/g}$  であった。IR により測定した 1-ブテン含量は 2.01 モル%であり、GPC により測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) の値は 57.22 であった。物性測定結果を表 3 に示す。

(実施例 24)

実施例 22 の重合において、化合物 (C5) に代えて、合成例 7 で合成した化合物 (C7) を用い、ヘプタン量を 420 ml に、1-ブテン量を 80 ml に変え、また重合温度を  $50^\circ\text{C}$  に変更したこと

以外は同様にして重合を行った。その結果、得られたエチレン共重合体は 16.10 g であり、極限粘度は 2.52 dl / g であった。IR により測定した 1-ブテン含量は 2.16 モル % であり、GPC により測定した分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) の値は 10.50 であった。

5 物性測定結果を表 3 に示す。

(比較例 8)

高密度ポリエチレン (商品名: ハイゼックス 8200 B、三井化学社製) について物性測定を行った。結果を表 3 ないし 5 に示す。

(比較例 9)

10 高密度ポリエチレン (商品名: ハイゼックス 7700 M、三井化学社製) について物性測定を行った。結果を表 3 ないし 5 に示す。

(比較例 10)

高密度ポリエチレン (商品名: ハイゼックス 5000 H、三井化学社製) について物性測定を行った。結果を表 3 ないし 5 に示す。

15 (比較例 11)

高密度ポリエチレン (商品名: ハイゼックス 7000 F、三井化学社製) について物性測定を行った。結果を表 3 ないし 5 に示す。

249

表 3

	[ $\eta$ ] dl/g	*1	MFR g/10min	MT g	Log MT	*2	SR	*3
実施例19	2.62	2.32	0.31	9.8	1.0	0.4	1.75	1.64
実施例20	5.50	5.34	0.004	40.0	1.6	0.9	1.68	1.55
実施例21	2.82	2.25	0.36	12.2	1.1	-0.4	1.86	1.77
実施例22	2.05	1.84	1.02	7.0	0.8	0.2	1.78	1.71
実施例23	4.86	3.99	0.019	29.0	1.5	0.8	1.69	1.61
実施例24	2.52	2.12	0.49	8.3	0.9	-0.4	1.86	1.79
比較例8	3.80	3.63	0.03	20.0	1.3	2.4	1.47	1.55
比較例8	3.45	3.92	0.02	16.0	1.2	2.6	1.44	1.53
比較例10	3.31	2.83	0.11	13.0	1.1	2.4	1.47	1.54
比較例11	3.35	3.43	0.04	17.8	1.3	3.0	1.39	1.50

\*1 MFR<1の場合、 $1.85 \times \text{MFR}^{-0.192}$ の値、MFR $\geq 1$ の場合、 $1.85 \times \text{MFR}^{-0.213}$ の値\*2  $12.9 - 7.15 \times \text{SR}$ の値\*3  $4.55 - 0.56 \times \text{Log}(\text{Mw})$ の値

表 3 (続き)

	Mn $\times 10^{-4}$	Mw $\times 10^{-5}$	Mz $\times 10^{-6}$	Mw/Mn	Mz/Mw	*4	*5	*6	末端比、コリ量 コ/1分子鎖	フィルム フイットリイ
実施例19	1.16	1.59	1.94	13.73	12.21	11.68	15.90	22.88	0.62	無し
実施例20	0.45	2.32	3.47	51.97	14.95	7.83	8.58	9.64	0.61	無し
実施例21	1.01	0.92	0.82	9.10	8.97	17.69	29.95	712.00	0.80	無し
実施例22	0.76	1.16	1.55	15.36	13.35	10.90	14.34	19.07	0.60	無し
実施例23	0.31	1.75	2.72	57.22	15.52	7.74	8.43	9.46	0.60	無し
実施例24	0.82	0.86	0.85	10.50	9.90	14.70	22.50	54.93	0.78	無し
比較例8	1.58	2.27	1.77	14.40	7.80	11.33	15.18	21.04	0.07	有り
比較例9	1.35	2.45	2.38	18.20	9.90	10.03	12.63	15.65	0.14	—
比較例10	1.09	2.42	2.60	22.10	10.80	9.32	11.29	13.37	0.05	—
比較例11	0.73	2.84	2.21	30.30	5.90	8.55	9.88	11.31	0.09	無し

\*4  $7/(1-5.5/(Mw/Mn))$ の値\*5  $5/(0.7-6.45/((Mw/Mn)+3))$ の値\*6  $4/(0.5-4.40/((Mw/Mn)-0.2))$ の値



## (実施例 25)

十分に窒素置換したステンレス製 1 リットルのオートクレーブに、ヘプタン 500 ml を装入し、50℃にして、エチレンで、液相および気相を飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1.25 mmol、合成例 7 で合成した化合物 (C 7) を 0.0001 mmol を加え、エチレン圧力 8 kg/cm<sup>2</sup>-G にて 15 分間重合を行った。

得られたポリマー懸濁液に少量の塩酸を含む 1.5 リットルのメタノールを加えてポリマーを析出させ、グラスフィルターで濾過し、溶媒を除いた後、メタノールで洗浄し、80℃にて 10 時間減圧乾燥し、8.00 g のエチレン重合体を得られた。同一操作を 6 回行い、得られたエチレン重合体を溶融混練して試料とした。各 6 回の操作で得られた重合体がほぼ同一であることは、溶融混練前にそれぞれの極限粘度を測定することにより確認した。物性測定結果を表 4 に示す。

## (実施例 26)

十分に窒素置換したステンレス製 1 リットルのオートクレーブに、ヘプタン 400 ml、1-ブテン 100 ml を装入した後、エチレンで全圧が 8 kg/cm<sup>2</sup>-G になるように加圧した。その後、重合器を 75℃まで昇温し、そこへメチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1.25 mmol、合成例 7 で合成した化合物 (C 7) を 0.0001 mmol を加え、15 分間重合を行った。

重合を少量のイソブチルアルコールで停止した後、得られたポリマー懸濁液を少量の塩酸を含む 1.5 リットルのメタノールに加えて

ポリマーを析出させた。析出したポリマーを、グラスフィルターで濾別し、溶媒を除いた後、メタノールで洗浄し、80℃にて10時間減圧乾燥した。得られたポリマーは6.40 gであり、極限粘度は4.86 dl / gであった。IRにより測定したブテン含量は2.05 1 モル%であり、GPCにより測定した分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) の値は57.22であった。物性測定結果を表4に示す。

表 4

	Mn $\times 10^{-4}$	Mw $\times 10^{-5}$	Mz $\times 10^{-6}$	Mw/Mn	Mz/Mw	*1	$[\eta]$ dl/g	*2	MFR g/10min
実施例25	0.45	2.32	3.47	—	—	9.64	5.50	5.34	0.004
実施例26	0.31	1.75	2.72	51.97	14.95	9.46	4.86	3.99	0.019
比較例8	1.58	2.27	1.77	14.40	7.80	21.04	3.80	3.63	0.03
比較例9	1.35	2.45	2.38	18.20	9.90	15.65	3.45	3.92	0.02
比較例10	1.09	2.42	2.60	22.10	10.80	13.37	3.31	2.83	0.11
比較例11	0.73	2.84	2.21	30.30	5.90	11.31	3.35	3.43	0.04

\*1  $4/(0.5-4.50/((Mw/Mn)-0.2))$ の値\*2 MFR<1の場合  $1.85 \times MFR^{-0.192}$ の値、MFR $\geq 1$ の場合  $1.85 \times MFR^{-0.213}$ の値

表 4 (続き)

	MT g	Log MT	*3	SR	*4	$W_1/W_2$	分子量分布曲線 パターン	末端ニール量 コ/1分子鎖	フィルム フィッシュアイ
実施例25	40.0	1.6	0.9	1.68	1.55	—	極大値 1 個 ブロードなシヨルダ'-	0.61	無し
実施例26	29.0	1.5	0.8	1.69	1.61	—	極大値 1 個 ブロードなシヨルダ'-	0.60	無し
比較例8	20.0	1.3	2.4	1.47	1.55	—	極大値 1 個 低分子量側にシヨルダ'-	0.07	有り
比較例9	16.0	1.2	2.6	1.44	1.53	—	極大値 1 個 高分子量側にシヨルダ'-	0.14	—
比較例10	13.0	1.1	2.4	1.47	1.54	0.99	極大値 2 個	0.05	—
比較例11	17.8	1.3	3.0	1.39	1.50	0.88	極大値 2 個	0.09	無し

\*3  $12.9 - 7.15 \times \text{SR}$  の値\*4  $4.55 - 0.56 \times \text{Log}(\text{Mw})$  の値

## (実施例 27)

十分に窒素置換したステンレス製 1 リットルのオートクレーブに、ヘプタン 500 ml を装入し、50℃にして、エチレンで、液相および気相を飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1.25 mmol、合成例 6 で合成した化合物 (C 6) を 0.0005 mmol を加え、エチレン圧力 8 kg/cm<sup>2</sup>-G にて 15 分間重合を行った。

得られたポリマー懸濁液に少量の塩酸を含む 1.5 リットルのメタノールを加えてポリマーを析出させ、グラスフィルターで濾過し、溶媒を除いた後、メタノールで洗浄し、80℃にて 10 時間減圧乾燥し、12.25 g のエチレン系重合体を得られた。同一操作を 6 回行い、得られたエチレン系重合体を溶融混練して試料とした。各 6 回の操作で得られた重合体がほぼ同一であることは、溶融混練前にそれぞれの極限粘度を測定することにより確認した。物性測定結果を表 5 に示す。

## (実施例 28)

十分に窒素置換したステンレス製 1 リットルのオートクレーブに、ヘプタン 420 ml、1-ブテン 80 ml を装入した後、エチレンで全圧が 8 kg/cm<sup>2</sup>-G になるように加圧した。その後、重合器を 50℃まで昇温し、そこへメチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 1.25 mmol、合成例 6 で合成した化合物 (C 6) を 0.0001 mmol を加え、15 分間重合を行った。

重合を少量のイソブチルアルコールで停止した後、得られたポリマー懸濁液を少量の塩酸を含む 1.5 リットルのメタノールに加えて

ポリマーを析出させた。析出したポリマーを、ガラスフィルターで濾別し、溶媒を除いた後、メタノールで洗浄し、80℃にて10時間減圧乾燥した。得られたポリマーは16.10gであり、極限粘度は2.52 dl/gであった。IRにより測定した1-ブテン含量は2.516モル%であり、GPCにより測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) の値は10.50であった。物性測定結果を表5に示す。

表 5

	$W_1/W_2$ —	分子量分布曲線 ハ・ター・ン	$[\eta]$ dl/g	*1	MFR g/10min	MT g	Log MT	*2	SR —	*3
実施例27	0.79	極大値 2 個	2.82	2.25	0.36	12.2	1.1	-0.4	1.86	1.77
実施例28	0.76	極大値 2 個	2.52	2.12	0.49	8.3	0.9	-0.4	1.86	1.79
比較例8	—	極大値 1 個 低分子量側にシフト	3.80	3.63	0.03	20.0	1.3	2.4	1.47	1.55
比較例9	—	極大値 1 個 高分子量側にシフト	3.45	3.92	0.02	16.0	1.2	2.6	1.44	1.53
比較例10	0.99	極大値 2 個	3.31	2.83	0.11	13.0	1.1	2.4	1.47	1.54
比較例11	0.88	極大値 2 個	3.35	3.43	0.04	17.8	1.3	3.0	1.39	1.50

\*1 MFR<1 の場合  $1.85 \times \text{MFR}^{-0.192}$  の値、MFR $\geq 1$  の場合  $1.85 \times \text{MFR}^{-0.213}$  の値\*2  $12.9 - 7.15 \times \text{SR}$  の値\*3  $4.55 - 0.56 \times \text{Log}(\text{Mw})$  の値

表 5 (続き)

	Mn $\times 10^{-4}$	Mw $\times 10^{-5}$	Mz $\times 10^{-6}$	Mw/Mn	Mz/Mw	*4	*5	*6	末端基 コ1分子鎖	フィルム フィッシュアイ
実施例27	1.01	0.92	0.82	9.10	8.97	17.69	29.95	712.00	0.80	無し
実施例28	0.82	0.86	0.85	10.50	9.90	14.70	22.50	54.93	0.78	無し
比較例8	1.58	2.27	1.77	14.40	7.80	11.33	15.18	21.04	0.07	有り
比較例9	1.35	2.45	2.38	18.20	9.90	10.03	12.63	15.65	0.14	—
比較例10	1.09	2.42	2.60	22.10	10.80	9.32	11.29	13.37	0.05	—
比較例11	0.73	2.84	2.21	30.30	5.90	8.55	9.88	11.31	0.09	無し

\*4  $7/(1-5.5/(Mw/Mn))$ の値\*5  $5/(0.7-6.45/((Mw/Mn)+3))$ の値\*6  $4/(0.5-4.40/((Mw/Mn)-0.2))$ の値



## 請求の範囲

1.

エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数4ないし20の

5  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

(i<sub>A1</sub>)  $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したメチル分岐の数が炭素原子1,000  
個当たり0.1個未満であり、

(ii<sub>A1</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した $M_w$   
/ $M_n$  ( $M_w$ : 重量平均分子量、 $M_n$ : 数平均分子量) が1.8以上

10 4.5未満であることを特徴とするエチレン(共)重合体(A1)。

2.

(iii<sub>A1</sub>) 135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.2ない  
し1.8 dl/gの範囲にある請求の範囲第1項に記載のエチレン  
(共)重合体(A1)。

15 3.

(iv<sub>A1</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度が0.3ないし1.  
5 dl/gのとき、該極限粘度( $[\eta]$  (dl/g))と、密度  
( $d$  (g/cm<sup>3</sup>))とが、

$$d \geq 0.0003 \times [\eta]^2 - 0.0121 \times [\eta] + 0.9874$$

20 で示される関係を満たす請求の範囲第1項または第2項に記載のエ  
チレン(共)重合体(A1)。

4.

(v<sub>A1</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度( $[\eta]$  (dl  
/g))と190℃、2.16 kg荷重下で測定したメルトフローレ

ート (MFR (g/10分)) とが

$$\text{MFR} < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times \text{MFR}^{-0.192}$$

$$\text{MFR} \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times \text{MFR}^{-0.213}$$

で示される関係を満たす請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のエチレン(共)重合体(A1)。

5.

(vii<sub>A1</sub>) コモノマー含量が1.5モル%以上のとき、昇温溶出分別試験において105℃以上で溶出する成分が5重量%以下であり、コモノマー含量が1.5モル%未満のとき、昇温溶出分別試験において

10 106℃以上で溶出する成分が8重量%以下である請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のエチレン(共)重合体(A1)。

6.

(viii<sub>A1</sub>) 130℃のパラキシレンに溶解させた後、75℃まで冷却した際に溶解している成分を貧溶媒に析出させたとき、析出した成分

15 分量がエチレン(共)重合体の15重量%以下である請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載のエチレン(共)重合体(A1)。

7.

(ix<sub>A1</sub>) 23℃におけるデカン可溶分(W(重量%))と密度

20 (d(g/cm<sup>3</sup>)) とが、

MFR ≤ 10 g/10分のとき、

$$W < 80 \times \exp(-100 \times (d - 0.88)) + 0.1$$

MFR > 10 g/10分のとき、

$$W < 80 \times (\text{MFR} - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

で示される関係を満たす請求の範囲第 1 項ないし第 6 項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A 1）。

8.

5 (i<sub>XA1</sub>)  $\alpha$ -オレフィン含量（K（モル％））と、示差走査型熱量計で測定した吸熱曲線の最もピーク高さが高い融点（T<sub>m</sub>（℃））との関係が

K = 0.1 ないし 1.5 モル％のとき：T<sub>m</sub> ≤ 135.0 - 10.0 K

K = 1.5 ないし 5.5 モル％のとき：T<sub>m</sub> ≤ 121.9 - 1.3 K

K = 5.5 ないし 20 モル％のとき：T<sub>m</sub> ≤ 139.7 - 4.5 K

10 を満たす請求の範囲第 1 項ないし第 7 項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A 1）。

9.

15 (x<sub>A1</sub>) <sup>13</sup>C-NMR で測定したヘキシル以上の長さの分岐の数が炭素原子 1,000 個当たり 0.1 個未満である請求の範囲第 1 項ないし第 8 項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A 1）。

10.

エチレンと 1-ブテンとの共重合体である請求の範囲第 1 項ないし第 9 項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A 1）。

11.

20 エチレンと 1-ヘキセンとの共重合体である請求の範囲第 1 項ないし第 9 項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A 1）。

12.

(a 1) 下記一般式（I）で表される遷移金属化合物と、  
必要に応じて

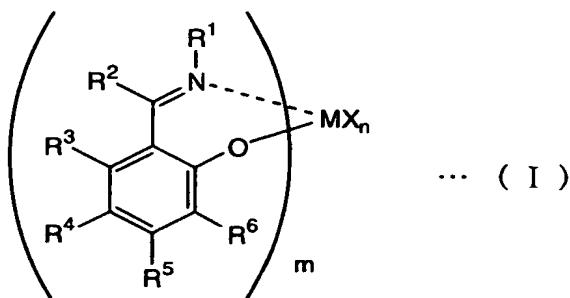
(b) (b-1) 有機金属化合物、

(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(b-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物  
から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と

- 5 かなるオレフィン重合触媒の存在下に、エチレンを単独重合させるかまたはエチレンと炭素原子数 4 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることによって得られる請求の範囲第 1 項ないし第 11 項のいずれかに記載のエチレン (共) 重合体 (A1) ;

10



- 15 (式中、Mは周期表第4族および第5族から選ばれる遷移金属原子を示し、

mは、1または2を示し、

- R<sup>1</sup> は、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基で置換されていてもよい脂肪族炭化水素基であって総炭素原子数 5 以上の基、また  
20 たは、芳香族炭化水素基もしくは脂肪族炭化水素基で置換されていてもよい脂環族炭化水素基であって総炭素原子数 7 以上の基を示し、

R<sup>2</sup> ないし R<sup>5</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して

環を形成していてもよく、

$R^6$  は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、

$m$  が 2 の場合には、いずれか 1 つの配位子に属する  $R^2$  ないし  $R^6$  で示される基のうちの少なくとも 1 個の基と、他の配位子に属する  $R^2$  ないし  $R^6$  で示される基のうちの少なくとも 1 個の基とが連結されていてもよく、

また  $m$  が 2 の場合には、 $R^1$  同士、 $R^2$  同士、 $R^3$  同士、 $R^4$  同士、 $R^5$  同士、 $R^6$  同士は、互いに同一でも異なってもよく、

$n$  は、 $M$  の価数を満たす数であり、

10  $X$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $n$  が 2 以上の場合は、 $X$  で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また  
15  $X$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。 ) 。

1 3 .

エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数 4 ないし 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

( i A2 )  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したメチル分岐の数が炭素原子 1,000  
20 個当たり 0.1 個未満であり、

( ii A2 ) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した  $M_w / M_n$  ( $M_w$  : 重量平均分子量、 $M_n$  : 数平均分子量) が 4.5 以上 60 以下であることを特徴とするエチレン (共) 重合体 (A2) 。

1 4 .

(iiiA<sub>2</sub>) 135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.2ないし18dl/gの範囲にある請求の範囲第13項に記載のエチレン(共)重合体(A2)。

15.

- 5 (ivA<sub>2</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度( $[\eta]$  (dl/g))と190℃、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート(MFR (g/10分))とが

$$\text{MFR} < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times \text{MFR}^{-0.192}$$

$$\text{MFR} \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times \text{MFR}^{-0.213}$$

- 10 示される関係を満たす請求の範囲第13項または第14項に記載のエチレン(共)重合体(A2)。

16.

- (vA<sub>2</sub>) 昇温溶出分別試験において、105℃以上で溶出する成分中の、GPC-IRで測定したポリエチレン換算分子量が50万以上の成分が5%以下である請求の範囲第13項ないし第15項のい  
15 ずれかに記載のエチレン(共)重合体(A2)。

17.

- (viA<sub>2</sub>) コモノマー含量が1.5モル%以上のとき、昇温溶出分別試験において105℃以上で溶出する成分が5重量%以下であり、1.  
20 5モル%未満のとき、昇温溶出分別試験において106℃以上で溶出する成分が8重量%以下である請求の範囲第13項ないし第16項のいずれかに記載のエチレン(共)重合体(A2)。

18.

(viiA<sub>2</sub>) 130℃パラキシレンに溶解させた後、75℃まで冷却し

た際に溶解している成分を貧溶媒に析出させた成分中の、GPC-IRにより測定したポリエチレン換算の分子量が10,000以上の成分が30%以下である請求の範囲第13項ないし第17項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A2）。

5 19.

(viiiA2) 130℃パラキシレンに溶解させた後、75℃まで冷却した際に溶解している成分を貧溶媒に析出させた成分がエチレン（共）重合体全体の15%以下である請求の範囲第13項ないし第18項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A2）。

10 20.

(ixA2) 130℃パラキシレンに溶解させた後、75℃まで冷却した際に溶解している成分を貧溶媒に析出させた成分中の、GPC-IRにより測定したポリエチレン換算の分子量が10,000以上の成分がエチレン（共）重合体全体の5%以下である請求の範囲第13項ないし第19項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A2）。

15 21.

21.

(xA2) 23℃におけるデカン可溶分（W（重量%））と密度（d（g/cm<sup>3</sup>））とが、

20 MFR ≤ 10 g/10分 のとき、

$$W < 80 \times \exp(-100 \times (d - 0.88)) + 0.1$$

MFR > 10 g/10分 のとき、

$$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

で示される関係を満たす請求の範囲第13項ないし第20項のいずれ

れかに記載のエチレン（共）重合体（A 2）。

2 2 .

(xiA<sub>2</sub>) <sup>13</sup>C-NMRで測定したヘキシル以上の長さの分岐の数が炭素原子1,000個当たり0.1個未満である請求の範囲第13項ないし第21項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A 2）。

2 3 .

(xiiA<sub>2</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布曲線を、分布が等しい2つの対数正規分布曲線に分配したとき、分配された対数正規分布から計算した重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）との比（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）が3ないし8である請求項13ないし第22項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A 2）。

2 4 .

(xiiiA<sub>2</sub>) 昇温溶出分別試験において、109℃以上で溶出する成分があり、かつ該成分の135℃、デカリン中で測定した極限粘度（[η]（dl/g））と、密度（d（g/cm<sup>3</sup>））とが、

$$d \geq 0.0003 \times [\eta]^2 - 0.0121 \times [\eta] + 0.9874$$

で示される関係を満たす請求項13ないし第23項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A 2）。

20 2 5 .

エチレンと1-ブテンとの共重合体である請求の範囲第13項ないし第24項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A 2）。

2 6 .

エチレンと1-ヘキセンとの共重合体である請求の範囲第13項な



いし第24項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A2）。

27.

（A2-1）エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

5     （i<sub>A2-1</sub>）135℃、デカリン中で測定した極限粘度（ $[\eta]_{A2-1}$ ）が0.3ないし2.5 dl/gの範囲にあり、

      （ii<sub>A2-1</sub>）<sup>13</sup>C-NMRで測定したメチル分岐の数が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であり、

      （iii<sub>A2-1</sub>）ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した  
10   Mw/Mn（Mw：重量平均分子量、Mn：数平均分子量）が3ないし8の範囲にあるエチレン（共）重合体と、

（A2-2）エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

      （i<sub>A2-2</sub>）135℃、デカリン中で測定した極限粘度（ $[\eta]_{A2-2}$ ）  
15   2）が2.0ないし20 dl/gの範囲にあり、

      （ii<sub>A2-2</sub>）<sup>13</sup>C-NMRで測定したメチル分岐の数が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であるエチレン（共）重合体とからなり、

      上記エチレン（共）重合体（A2-1）の極限粘度（ $[\eta]_{A2-1}$ ）と上記エチレン（共）重合体（A2-2）の極限粘度（ $[\eta]_{A2-2}$ ）とが  
20    $[\eta]_{A2-1} < [\eta]_{A2-2}$  の関係を満たし、上記エチレン（共）重合体（A2-1）を10ないし90重量部、上記エチレン（共）重合体（A2-2）を10ないし90重量部（但し、（A2-1）+（A2-2）=100重量部）の量で含有する請求の範囲第13項ないし第26項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A2）。

28.

前記エチレン（共）重合体（A2-1）は、135℃、デカリン中で測定した極限粘度が0.3ないし1.5 dl/gのとき、該極限粘度（ $[\eta]$ （dl/g））と、密度（ $d$ （g/cm<sup>3</sup>））とが、

$$5 \quad d \geq 0.0003 \times [\eta]^2 - 0.0121 \times [\eta] + 0.9874$$

で示される関係を満たす請求の範囲第27項に記載のエチレン（共）重合体（A2）。

29.

エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

（i<sub>A3</sub>）190℃におけるメルトテンション（MT（g））と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比（SR）とが

$$\log(MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$$

で示される関係を満たし、

15 （ii<sub>A3</sub>）135℃、デカリン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ （dl/g））と、190℃、2.16 kg荷重下で測定したメルトフローレート（MFR（g/10分））とが

$$MFR < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

$$MFR \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$$

20 で示される関係を満たすことを特徴とするエチレン（共）重合体（A3）。

30.

（iii<sub>A3</sub>）ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と、190℃で押出したストランド径より求め

たスウェル比 (SR) とが

$$SR > 4.55 - 0.56 \times \log (Mw)$$

で示される関係を満たす請求の範囲第29項に記載のエチレン (共) 重合体 (A3)。

5 31.

(ivA3) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量 ( $M_n$ ) と、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と、Z平均分子量 ( $M_z$ ) とが、

$$M_z / M_w \geq 7 / (1 - 5.5 / (M_w / M_n))$$

10 で示される関係を満たし、かつ

$$M_w / M_n > 5.5$$

で示される関係を満たす請求の範囲第29項または第30項に記載のエチレン (共) 重合体 (A3)。

32.

15 (vA3) 数平均分子量と同じ分子量を有する1分子鎖あたりに換算した分子末端ビニル量が0.50個以上である請求の範囲第29項ないし第31項のいずれかに記載のエチレン (共) 重合体 (A3)。

33.

20 エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したメチル分岐の数が炭素原子1,000個あたり0.1個未満である請求の範囲第29項ないし第32項のいずれかに記載のエチレン (共) 重合体 (A3)。

34.

エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

(i<sub>A4</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ )、Z平均分子量 ( $M_z$ ) とが、

$$M_z / M_w \geq 4 / (0.5 - 4.50 / ((M_w / M_n) - 0.2))$$

で示される関係を満たし、かつ

$$M_w / M_n > 9.2$$

で示される関係を満たすことを特徴とするエチレン (共) 重合体 (A4)。

35.

(iii<sub>A4</sub>) 190℃におけるメルトテンション ( $MT(g)$ ) と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比 ( $SR$ ) とが

$$\log(MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$$

15 で示される関係を満たし、

(iv<sub>A4</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta](dl/g)$ ) と、190℃、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート ( $MFR(g/10分)$ ) とが

$$MFR < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

$$20 \quad MFR \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たす請求の範囲第34項に記載のエチレン (共) 重合体 (A4)。

36.

(ii<sub>A4</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量

平均分子量 ( $M_w$ ) と、190℃の測定条件で押出したストランド  
径より求めたスウェル比 ( $SR$ ) とが

$$SR > 4.55 - 0.56 \times \log(M_w)$$

で示される関係を満たし、

- 5 (iiiA4) 190℃におけるメルトテンション ( $MT(g)$ ) と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比 ( $SR$ ) とが

$$\log(MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$$

で示される関係を満たし、

- (ivA4) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta](d.l/g)$ ) と、190℃、2.16 kg 荷重下で測定したメルトフローレ  
10 ート ( $MFR(g/10分)$ ) とが

$$MFR < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

$$MFR \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たす請求の範囲第34項に記載のエチレン

- 15 (共) 重合体 (A4)。

37.

(vA4) 数平均分子量と同じ分子量を有する1分子鎖あたりに換算  
した分子末端ビニル量が0.50個以上である請求の範囲第33項な  
いし第36項のいずれかに記載のエチレン (共) 重合体 (A4)。

- 20 38.

エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数4ないし20  
の $\alpha$ -オレフィンとの (共) 重合体であって、 $^{13}C$ -NMRで測定した  
メチル分岐の数が炭素原子1,000個当たり0.1個未満である請  
求の範囲第34項ないし第37項に記載のエチレン (共) 重合体

(A 4)。

3 9.

エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、

- 5 (i<sub>A5</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した分子量分布曲線に少なくとも2個以上の極大値と少なくとも1個の極小値が存在し、該極小値の強度( $W_1$ )と、該極小値を挟む極大値のうちの強度が小さい方の極大値の強度( $W_2$ )との強度比が

$$W_1 / W_2 < 0.85$$

- 10 を満たすことを特徴とするエチレン(共)重合体(A 5)。

4 0.

(iii<sub>A5</sub>) 190℃におけるメルトテンション(MT(g))と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比(SR)とが

$$\log(MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$$

- 15 で示される関係を満たし、

(vi<sub>A5</sub>) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度( $[\eta]$ (dl/g))と、190℃、2.16 kg荷重下で測定したメルトフローレート(MFR(g/10分))とが

$$MFR < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

- 20  $MFR \geq 1$  のとき:  $[\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$

で示される関係を満たす請求の範囲第39項に記載のエチレン(共)重合体(A 5)。

4 1.

(ii<sub>A5</sub>) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量

平均分子量 ( $M_w$ ) と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比 ( $SR$ ) とが

$$SR > 4.55 - 0.56 \times \log(M_w)$$

で示される関係を満たし、

- 5 (iiiA5) 190℃におけるメルトテンション ( $MT(g)$ ) と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比 ( $SR$ ) とが

$$\log(MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$$

で示される関係を満たし、

- (viA5) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta](dl/g)$ ) と、190℃、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート ( $MFR(g/10分)$ ) とが

$$MFR < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

$$MFR \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たす請求の範囲第39項に記載のエチレン

- 15 (共) 重合体 (A5)。

42.

(vA5) 数平均分子量と同じ分子量を有する1分子鎖あたりに換算した分子末端ビニル量が0.50個以上である請求の範囲第39項ないし第41項のいずれかに記載のエチレン(共)重合体(A5)。

- 20 43.

エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数4ないし20の $\alpha$ -オレフィンとの(共)重合体であって、 $^{13}C$ -NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個あたり0.1個未満である請求の範囲第39項ないし第42項に記載のエチレン(共)重合体(A5)。

4 4 .

請求の範囲第 1 項ないし第 1 2 項のいずれかに記載のエチレン (共) 重合体 (A 1) と、未変性の他の重合体 (B 1) とからなることを特徴とするエチレン (共) 重合体組成物 (C1-1)。

5 4 5 .

上記他の重合体 (B 1) が、請求の範囲第 1 項ないし第 1 2 項のいずれかに記載のエチレン (共) 重合体 (A 1) 以外のエチレン (共) 重合体 (B1-1) である請求の範囲第 4 4 項に記載のエチレン (共) 重合体組成物 (C1-1)。

10 4 6 .

請求の範囲第 1 3 項ないし第 2 8 項のいずれかに記載のエチレン (共) 重合体 (A 2) と、未変性の他の重合体 (B 2) とからなることを特徴とするエチレン (共) 重合体組成物 (C2-1)。

4 7 .

15 上記他の重合体 (B 2) が、請求の範囲第 1 3 項ないし第 2 8 項のいずれかに記載のエチレン (共) 重合体 (A 2) 以外のエチレン (共) 重合体 (B2-1) である請求の範囲第 4 6 項に記載のエチレン (共) 重合体組成物 (C2-1)。

4 8 .

20 請求の範囲第 2 9 項ないし第 3 3 項のいずれかに記載のエチレン (共) 重合体 (A 3) と、未変性の他の重合体 (B 3) とからなることを特徴とするエチレン (共) 重合体組成物 (C3-1)。

4 9 .

上記他の重合体 (B 3) が、請求の範囲第 2 9 項ないし第 3 3 項



のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A 3）以外のエチレン（共）重合体（B3-1）である請求の範囲第48項に記載のエチレン（共）重合体組成物（C3-1）。

50.

- 5 請求の範囲第34項ないし第38項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A 4）と、未変性の他の重合体（B 4）とからなることを特徴とするエチレン（共）重合体組成物（C4-1）。

51.

- 上記他の重合体（B 4）が、請求の範囲第34項ないし第38項  
10 のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A 4）以外のエチレン（共）重合体（B4-1）である請求の範囲第50項に記載のエチレン（共）重合体組成物（C4-1）。

52.

- 請求の範囲第39項ないし第43項のいずれかに記載のエチレン  
15 （共）重合体（A 5）と、未変性の他の重合体（B 5）とからなることを特徴とするエチレン（共）重合体組成物（C5-1）。

53.

- 上記他の重合体（B 5）が、請求の範囲第39項ないし第43項  
のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A 5）以外のエチレン  
20 （共）重合体（B5-1）である請求の範囲第52項に記載のエチレン（共）重合体組成物（C5-1）。

54.

請求の範囲第1項ないし第43項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体からなることを特徴とする成形体。

5 5 .

請求の範囲第 4 4 項ないし第 5 3 項のいずれかに記載のエチレン  
(共) 重合体組成物からなることを特徴とする成形体。

5 6 .

5     ブロー成形体、インフレーション成形体、キャスト成形体、押出  
ラミネーション成形体、押出成形体、発泡成形体、射出成形体のい  
ずれかである請求の範囲第 5 4 項ないし第 5 5 項に記載の成形体。

5 7 .

パイプである請求の範囲第 5 6 項に記載の成形体。

10   5 8 .

請求の範囲第 1 項ないし第 1 2 項のいずれかに記載のエチレン  
(共) 重合体 (A 1) に、極性基含有モノマーがグラフト変性され  
てなることを特徴とするグラフト変性エチレン (共) 重合体 (A1-  
1) 。

15   5 9 .

請求の範囲第 1 3 項ないし第 2 8 項のいずれかに記載のエチレ  
ン (共) 重合体 (A 2) に、極性基含有モノマーがグラフト変性さ  
れてなることを特徴とするグラフト変性エチレン (共) 重合体 (A2-  
1) 。

20   6 0 .

請求の範囲第 2 9 項ないし第 3 3 項のいずれかに記載のエチレン  
(共) 重合体 (A 3) に、極性基含有モノマーがグラフト変性され  
てなることを特徴とするグラフト変性エチレン (共) 重合体 (A3-  
1) 。

## 6 1 .

請求の範囲第 3 4 項ないし第 3 8 項のいずれかに記載のエチレン  
(共) 重合体 (A 4) に、極性基含有モノマーがグラフト変性され  
てなることを特徴とするグラフト変性エチレン (共) 重合体 (A4-  
5 1) 。

## 6 2 .

請求の範囲第 3 9 項ないし第 4 3 項のいずれかに記載のエチレン  
(共) 重合体 (A 5) に、極性基含有モノマーがグラフト変性され  
てなることを特徴とするグラフト変性エチレン (共) 重合体 (A5-  
10 1) 。

## 6 3 .

請求の範囲第 5 8 項に記載のグラフト変性エチレン (共) 重合体  
(A1-1) と、未変性の他の重合体 (D 1) とからなることを特徴と  
するグラフト変性エチレン (共) 重合体組成物 (C1-2) 。

## 15 6 4 .

上記他の重合体 (D 1) がエチレン (共) 重合体 (D1-1) である  
請求の範囲第 6 3 項に記載のエチレン (共) 重合体組成物 (C1-2) 。

## 6 5 .

請求の範囲第 5 9 項に記載のグラフト変性エチレン (共) 重合体  
20 (A2-1) と、未変性の他の重合体 (D 2) とからなることを特徴と  
するグラフト変性エチレン (共) 重合体組成物 (C2-2) 。

## 6 6 .

上記他の重合体 (D 2) がエチレン (共) 重合体 (D2-1) である  
請求の範囲第 6 5 項に記載のエチレン (共) 重合体組成物 (C2-2) 。

67.

請求の範囲第60項に記載のグラフト変性エチレン（共）重合体（A3-1）と、未変性の他の重合体（D3）とからなることを特徴とするグラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C3-2）。

5 68.

上記他の重合体（D3）がエチレン（共）重合体（D3-1）である請求の範囲第67項に記載のエチレン（共）重合体組成物（C3-2）。

69.

請求の範囲第61項に記載のグラフト変性エチレン（共）重合体  
10 （A4-1）と、未変性の他の重合体（D4）とからなることを特徴とするグラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C4-2）。

70.

上記他の重合体（D4）がエチレン（共）重合体（D4-1）である請求の範囲第69項に記載のエチレン（共）重合体組成物（C4-2）。

15 71.

請求の範囲第62項に記載のグラフト変性エチレン（共）重合体（A5-1）と、未変性の他の重合体（D5）とからなることを特徴とするグラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C5-2）。

72.

20 上記他の重合体（D5）がエチレン（共）重合体（D5-1）である請求の範囲第71項に記載のエチレン（共）重合体組成物（C5-2）。

73.

請求の範囲第1項ないし第12項のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A1）と、グラフト変性エチレン（共）重合体（E

1) とからなることを特徴とするエチレン (共) 重合体組成物 (C1-3)。

74.

請求の範囲第13項ないし第28項のいずれかに記載のエチレン (共) 重合体 (A2) と、グラフト変性エチレン (共) 重合体 (E2) とからなることを特徴とするエチレン (共) 重合体組成物 (C2-3)。

75.

請求の範囲第29項ないし第33項のいずれかに記載のエチレン (共) 重合体 (A3) と、グラフト変性エチレン (共) 重合体 (E3) とからなることを特徴とするエチレン (共) 重合体組成物 (C3-3)。

76.

請求の範囲第34項ないし第38項のいずれかに記載のエチレン (共) 重合体 (A4) と、グラフト変性エチレン (共) 重合体 (E4) とからなることを特徴とするエチレン (共) 重合体組成物 (C4-3)。

77.

請求の範囲第39項ないし第43項のいずれかに記載のエチレン (共) 重合体 (A5) と、グラフト変性エチレン (共) 重合体 (E5) とからなることを特徴とするエチレン (共) 重合体組成物 (C5-3)。



✓

✓

✓

•

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03945

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup>, C08F 10/02, C08F 4/64, C08L 23/04, C08F 255/00, C08J 5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup>, C08F 4/60-4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 874 005, A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 October, 1998 (28.10.98), entire specification, & CN, 1199052, A & JP, 11-315109, A	1-77
PX	WO, 00/24822, A1 (Mitsui Chemicals, Ltd.), 04 May, 2000 (04.05.00), entire specification (Family: none)	1-77
PX	EP, 1 013 674, A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 23 December, 1999 (23.12.99), entire specification (Family: none)	1-77

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 August, 2000 (04.08.00)Date of mailing of the international search report  
15 August, 2000 (15.08.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



3

1

3

2



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup>, C08F 10/02, C08F 4/64, C08L 23/04, C08F 255/00, C08J 5/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup>, C08F 4/60-4/70

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926年-1996年

日本国公開実用新案公報 1971年-2000年

日本国実用新案登録公報 1996年-2000年

日本国登録実用新案公報 1994年-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 874 005, A1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 28. 10月. 1998 (28. 10. 98), 明細書全体 & C N, 1199052, A&JP, 11-315109, A	1-77
PX	WO, 00/24822, A1 (三井化学株式会社) 4. 5月. 2000 (04. 05. 00), 明細書全体 (ファミ リーなし)	1-77

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 08. 00

国際調査報告の発送日

15.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	EP, 1 0 1 3 6 7 4, A 1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 23. 12月. 1999 (23. 12. 99), 明細書全体 (フ ァミリーなし)	1-77